# ZEITSCHRIFT



FÜR

# PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

**WILH. OSTWALD** UND **J. H. VAN 'T HOFF**



HERAUSGEGEBEN VON

**M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON**

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

**M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON**

142. BAND, 4. HEFT

MIT 10 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1929

Printed in Germany

# Inhalt.



## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:



Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages

# Optische Untersuchungen an elektrochemisch aktivierten und passivierten Metallspiegeln.

Von

**L. Tronstad**[1]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Aus Messungen des Polarisationszustands des einfallenden und reflektierten Lichts an elektrochemisch aktivierten und passivierten Metallspiegeln werden oxydische Oberflächenschichten festgestellt. Die Ergebnisse stehen alle in guter Übereinstimmung mit einer Oxydhauttheorie der Passivität.

## I. Einleitung.

Aus Untersuchungen über das Reflexionsvermögen von Eisenspiegeln, die in verschiedenen neutralen und alkalischen Lösungen passiviert worden waren, haben J. Königsberger und W. J. Müller[2]) geschlossen, dass die chemische Passivität der Metalle nicht von einer unlöslichen Oxydhaut hervorgebracht wird, da keine Unterschiede in aktivem und passivem Zustand festgestellt werden konnten[3]).

Im Gegensatz dazu haben H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher[4]) durch Messung des Polarisationszustands des reflektierten Lichts Unterschiede in den optischen Konstanten von mittels Eisencarbonyl hergestellten Eisenspiegeln in „vakuumaktivem“ und „luftpassivem“ Zustand gefunden, die in Übereinstimmung mit P. Drude[5]) durch Bildung einer Oxydschicht erklärt werden konnten.

---

[1]) Von der Technischen Hochschule Norwegens, Trondhjem, zur Zeit Berlin-Dahlem. [2]) J. Königsberger und W. J. Müller, Z. Elektrochem. **13**, 659. 1907. **15**, 742. 1909. [3]) Diese Untersuchungsmethode ist zwischen J. Königsberger und W. J. Müller einerseits und A. L. Bernoulli andererseits diskutiert worden (Physikal. Ztschr. **5**, 413, 603, 632, 797. 1904). Vgl. auch P. Krassa, Diss. Karlsruhe 1909 und Z. Elektrochem. **15**, 490, 981. 1909. [4]) H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Chem. **128**, 321. 1927. **130**, 289. 1927. Die Resultate dieser Arbeit werden übrigens durch die Untersuchungen von F. H. Constable (Nature **123**, 569. 1929) unterstützt, indem er mittels des Reflexionsvermögens Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit des oxydfreien und des luftoxydierten Kupfers mit Schwefelwasserstoff gefunden hat. [5]) P. Drude, Wied. Ann. Phys. **36**, 890. 1889 und frühere Arbeiten.

Auch MICHÉLI[1]) und A. L. BERNOULLI[2]) haben mit ähnlichen Methoden Unterschiede an passiven (mit Salpetersäure passiviert) und aktiven Eisen- und Chromspiegeln festgestellt.

Danach scheint es von besonderem Interesse zu untersuchen, ob man nicht mit dieser Untersuchungsmethode auch Unterschiede in dem optischen Verhalten der elektrochemisch passivierten und aktivierten Metallspiegeln finden kann, und ob man auf Grund solcher Messungen etwas über die Ursachen der elektrochemischen Passivität und Aktivität aussagen kann.

## II. Die optische Untersuchungsmethode.

Das im folgenden wiedergegebene Messverfahren schliesst sich eng an das von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER benutzte an. Es sei noch einmal darauf eingegangen, weil ihre Darstellung eine Nachrechnung der Ergebnisse nur schwer erlaubt.

Wird planpolarisiertes Licht, das jedoch nicht in der Einfallsebene oder senkrecht dazu schwingen darf, an Metalloberflächen unter irgendeinem Einfallswinkel reflektiert, so wird der Polarisationszustand des Lichts bei der Reflexion entsprechend der optischen Natur der Grenzschicht geändert, indem die beiden Lichtschwingungskomponenten senkrecht und parallel der Einfallsebene eine ungleiche Phasenverschiebung und Amplitudenschwächung erleiden, so dass das Licht nach der Reflexion elliptisch polarisiert und gedreht ist. Die Elliptizität kann mit Hilfe eines Kompensators und eines Nicols analysiert werden. Da aber die Dispersion bei Metallen stark ist, und auch die Absorption mit der Wellenlänge stark variiert, so muss man monochromatisches Licht verwenden. Aus der bei der Reflexion hervorgebrachten Änderung des Lichts kann man die optischen Konstanten des Metalls nach der elektromagnetischen Lichttheorie berechnen. Diese Methode ist eine der bequemsten zur Bestimmung des Brechungsindex $n$ und des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ der Metalle[3]).

Die Untersuchungen wurden hier so geführt, dass man sich mit einem Polarisatornicol und einem SÉNARMONT-Glimmerkompensator[4]) elliptisches Licht von derartigem Schwingungszustand herstellt, dass dieses Licht bei der Reflexion am Spiegel unter einem Einfallswinkel

---

[1]) MICHÉLI, Ann. Science phys. nat. (4) **10**, 122. 1900. [2]) A. L. BERNOULLI, Physikal. Ztschr. **5**, 132. 1904. [3]) K. FÖRSTERLING, Lehrbuch der Optik, S. 128 bis 138. 1928. DRUDE, Lehrbuch der Optik, S. 343. 1906. W. MEIER, Ann. Phys. **31**, 1017. 1910. [4]) $\frac{\lambda}{4}$-Glimmerplatte drehbar zu dem Nicol angeordnet.

von etwa 60° in lineares umgewandelt wird. Dieses kann mit einem Elliptizitätshalbschatten, Glimmer und gepresstem Glas[1]), kontrolliert werden. Das Azimut dieses planpolarisierten Lichts wird mit einem Analysatornicol und einem LIPPICHschen Halbschatten bestimmt.

Das unter dem gegebenen Einfallswinkel $\Phi$ einfallende elliptische Licht ist durch zwei zueinander senkrecht schwingende lineare Komponenten (elektrischen Vektoren) ($s$) senkrecht, und ($l$) parallel zur Einfallsebene zu ersetzen, von denen die $s$-Komponente mit der Phasendifferenz $\delta_2$ vor der $l$-Komponente voraus ist. Das Amplitudenverhältnis tg $\vartheta_2$ und die Phasenverzögerung $\delta_2$ dieser beiden Komponenten sind eindeutig gegeben durch die gegebene Phasenverzögerung des Glimmers $\delta_1$[2]) und die Winkel $p$, $k$ und $\vartheta_1$ (vgl. Fig. 1).

Fig. 1. $K$ = Schwingungsrichtung der stärker gebrochenen Schwingung im Glimmer. $P$ = Polarisatorschwingung. $E$ = Einfallsebene. $A$ = Schwingungsrichtung des reflektierten planpolarisierten Lichts durch den Analysator festgestellt. $L$ = Schwingungsrichtung des reflektierten Lichts, wenn die relative Amplitudenschwächung 1 wäre.

Wird jetzt planpolarisiertes Licht von dem Azimut $a$ reflektiert, so hat die Phasenverzögerung bei der Reflexion genau $\delta_2$ kompensiert. Das Amplitudenverhältnis des reflektierten Lichts ist gleich tg $a$. Bei der Reflexion findet auch eine Drehung des Azimuts statt, da die Amplituden der zwei Komponenten $s$ und $l$ verschieden geschwächt werden. Als Mass für die relative Amplitudenschwächung dient der Ausdruck:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{R_s}{R_l},$$

[1]) Vgl. H. ZOCHER und F. C. JACOBY, Kolloidchem. Beih. 24, 391. 1927.

[2]) Der Phasenunterschied zwischen der stärker und der schwächer gebrochenen Schwingung des benutzten Glimmerplättchens ist gleich 79° 55′.

wobei $R_s$ und $R_l$ angeben, um welche Faktoren die $s$- und $l$-Komponente durch die Reflexion geschwächt werden. Aus den beiden Grössen $\delta_2$ und $\psi$ kann man nach den Gesetzen der Metallreflexion die optischen Konstanten der reflektierenden Metallfläche berechnen.

Die Schwingungsrichtungen des Lichts sind in Fig. 1 dargestellt, und zwar so, wie sie den späteren Versuchen entsprechen.

Werden diese Schwingungsverhältnisse in die POINCARÉsche Kugel eingezeichnet[1]), so lassen sich $\delta_2$ und $\psi$ bestimmen, indem wir die folgenden sphärischen Dreiecke betrachten (Fig. 2). Die Punkte

Fig. 2.

auf dem Äquator stellen die gleichbenannten linearen Schwingungen von Fig. 1 dar, Punkt $Z$ die vom Kompensator kommende elliptische Schwingung.

Aus dem Dreieck $ZEL$ findet man $EL = EZ = 2\vartheta_2$. Aus $PZK'$ ebenso $PK' = K'Z = 2\vartheta_1$. In $K'ZE$ ist nach dem Cosinussatz:

$$\cos 2\vartheta_2 = \div \cos 2k \cdot \cos 2\vartheta_1 \div \sin 2k \cdot \sin 2\vartheta_1 \cdot \cos \delta_1. \qquad (1)$$

$\vartheta_2$ ist dabei negativ zu nehmen.

Nach dem Sinussatz findet man:

$$\sin \delta_2 = \frac{\div \sin \delta_1 \cdot \sin 2\vartheta_1}{\div \sin 2\vartheta_2}. \qquad (2)$$

Da der Einfallswinkel $\Phi$ kleiner als der Haupteinfallswinkel ist, so ist $\delta_2$ grösser als $\frac{\pi}{2}$.

---

[1]) Über die Anwendung der POINCARÉschen Methode vgl. z. B. H. ZOCHER und F. C. JACOBY, Kolloidchem. Beih. **24**, 395. 1927. J. BECQUEREL, Z. Physik **52**, 350. 1928.

Andererseits ergibt sich aus der oben gegebenen Definition und Fig. 1 leicht:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{R_s}{R_l} = \frac{\operatorname{tg} a}{\operatorname{tg}\vartheta_2}. \tag{3}$$

$\delta_2$ und $\psi$ lassen sich so aus den gemessenen Grössen $p$, $k$ und $a$ einfach ermitteln. Aus ihnen ergibt sich dann nach der Metalloptik[1]) in erster Annäherung:

$$n = \sin\Phi \cdot \operatorname{tg}\Phi \cdot \frac{\cos 2\psi}{1 + \cos\delta_2 \cdot \sin 2\psi}. \tag{4}$$

$$\varkappa = \sin\delta_2 \cdot \operatorname{tg} 2\psi. \tag{5}$$

Die Grössen $\delta_2$ und $\psi$ werden stark von auftretenden Oberflächenschichten beeinflusst. Schon DRUDE[2]) hat diese Frage weitgehend behandelt und gefunden, dass Oxydschichten immer eine Abnahme von $\delta_2$ und eine Vergrösserung von $\psi$ bewirken, was auch durch die Untersuchungen von H. HAUSCHILD[3]) und FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER insbesondere bestätigt wird.

Der betrachtete Metallspiegel reflektierte also bei einer gegebenen Polarisator- und Kompensatorstellung genau linear polarisiertes Licht vom Azimut $a$. Werden jetzt in irgendeiner Weise die optischen Eigenschaften der Fläche durch Auftreten von einer Oxydschicht geändert, so muss, um wieder linear polarisiertes Licht nach der Reflexion zu bekommen, das Polarisatorazimut etwas gedreht werden ($\Delta p$). Das Azimut des reflektierten Lichts wird hierdurch um $\Delta a$ geändert. Aus den beiden beobachteten Grössen $\Delta p$ und $\Delta a$ lassen sich jetzt die Änderungen $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ berechnen.

Durch Differentiation der Formeln (1), (2) und (3) bekommen wir nämlich zur Berechnung von $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ folgende Gleichungen:

$$\frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1} = \frac{\cos 2k \div \cos 2\vartheta_1 \cdot \cos 2\vartheta_2}{\sin 2\vartheta_1 \cdot \sin 2\vartheta_2}. \tag{6}$$

$$\Delta\delta_2 = \div 2 \operatorname{tg}\delta_2 \cdot \left[\operatorname{cotg} 2\vartheta_1 \div \operatorname{cotg} 2\vartheta_2 \cdot \frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1}\right] \cdot \Delta p. \tag{7}$$

$$\Delta\psi = \frac{\sin 2\psi}{\div \sin 2a} \cdot (\div \Delta a) + \frac{\sin 2\psi}{\div \sin 2\vartheta_2} \cdot \frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1} \cdot \Delta p. \tag{8}$$

Zur Ausführung der Messungen diente ein Polarisationsspektrometer[4]), auf dessen Objekttisch das Elektrolysegefäss mit dem Metallspiegel aufmontiert wurde. Der Spiegel war mit einer Klemmeinrichtung und festem Paraffin in der Küvette befestigt, und zwar so, dass nur die vertikale Spiegelfläche in Berührung mit der

[1]) DRUDE, Lehrbuch der Optik, S. 344. 1906. [2]) DRUDE, WIED. Ann. Phys. **39**, 481. 1890. [3]) H. HAUSCHILD, Ann. Phys. **63**, 819. 1920. [4]) Siehe K. FÖRSTERLING, Lehrbuch der Optik, S. 46. 1928.

Lösung kam. Das Gefäss, etwa 100 ml Volumen, war aus Planglas derartig spannungsfrei zusammengekittet, dass unter einem Einfallswinkel von etwa 60° das einfallende und reflektierte Lichtbündel in die Mitte der Fenster senkrecht fallen konnte, wenn die Mitte des Spiegels sich in dem Schnittpunkt der Kollimator- und Fernrohrachse befand (vgl. Fig. 3).

Als Lichtquelle diente eine Wolframbogenlampe. Durch eine Linse wird der Lichtpunkt auf den Spalt eines Monochromators geworfen, der auf die $Na_D$-Linie eingestellt war. Hinter dem Spalt des Polarisatorrohrs ist eine Linse eingebaut, die ein paralleles Lichtbündel durch den Polarisator wirft[1]). In dem Kompensator wird das Licht elliptisch polarisiert und nach der Reflexion durch den Halbschatten in das Analysatorrohr geworfen. Schädliche Randstrahlen werden abgeblendet.

Fig. 3. 1 = Kollimator mit Polarisator-Nicol. 2 = Blende. 3 = Glimmerkompensator. 4 = Elektrolysegefäss. 5 = Spiegelelektrode mit Klemmeinrichtung. 6 = Elliptizitäts- und Schwingungshalbschatten. 7 = Fernrohr mit Analysatornicol. 8 = Gegenelektrode.

Der Gang der Versuche ist folgender:

1. Das Analysatorrohr wird entsprechend dem Einfallswinkel eingestellt.
2. Das Gefäss mit Spiegel wird mit Stellschrauben so reguliert, dass das reflektierte Lichtbündel mitten in das Analysatorrohr // der Achse fällt.
3. Der Polarisator wird ⊥ und der Analysator // zur Einfallsebene einreguliert, um die Nullpunkte auf den Teilkreisen für die beiden Nicols festzulegen.
4. Das Analysatorazimut wird etwa 45° zur Einfallsebene gedreht, und Kompensator und Polarisator so einreguliert, dass planpolarisiertes Licht vom Azimut 45° reflektiert wird. So ergeben sich die Winkel $p$ und $a$.
5. Nach Einfüllen der Elektrolytlösung in das Gefäss wird die Änderung in der Polarisator- und Kompensatorstellung festgestellt. Dies ergibt neue $p$- und $a$-Werte, sowie $\Delta p$ und $\Delta a$.
6. Aktivierung und Passivierung (siehe die unten gegebenen Versuchsreihen). Hierbei wiederum Änderungen $\Delta p$ und $\Delta a$.
7. Das Gefäss wird entfernt und die Schwingungsrichtung des stärker gebrochenen Strahls des Kompensators und damit der Winkel $k$ bestimmt.
8. Entfernen des Kompensators und Kontrolle der Einstellung 3 durch Kreuzung der Nicols.

[1]) Vgl. hierzu Fig. 2 in der Arbeit von H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Chem. **130**, 293. 1927.

## III. Die elektrische Einrichtung.

Es wurden Spiegelelektroden von höchster Politur benutzt, die mit Polierrot trocken poliert worden waren[1]). Die Oberfläche war 3·0 cm × 3·0 cm und die Dicke 1·0 cm. An der Elektrode war an einem oberen Schenkel eine Klemmeinrichtung befestigt, von der die Elektrode fest an die Glaswand gedrückt wurde. Ausserdem bewirkte das zur Einbettung gebrauchte feste Paraffin, dass der Spiegel stabil einmontiert war.

Als Gegenelektrode wurde ein Draht von demselben Material gebraucht, um Verunreinigungen der zu messenden Elektrode zu vermeiden. Seine Oberfläche war etwa 0·5 cm² und die Stromdichte hier 20 mal grösser als an dem Spiegel. Die Passivierung trat hier mit starker Gasentwicklung zusammen schnell ein. Diese Gegenelektrode konnte deshalb als eine unlösliche Elektrode betrachtet werden.

Mittels der einfachen elektrischen Einrichtung, welche Fig. 4 zeigt, wird die gewünschte Stromdichte ($D$) auf der Spiegelelektrode erzeugt. Als Stromquelle dient ein 12 Volt-Gleichstromnetz, das man durch den Schalter 1 einschalten kann. Der Strom geht durch einen Regulierwiderstand 2 und ein Milliamperemeter 3 bis

Fig. 4.

zu den Klemmen des Schalters 4. Die Spannung wird mit einem Voltmeter 5 auf 0·1 Volt abgelesen. Von den anderen Klemmen des Schalters 4 wird der Strom in die Elektrolysezelle geleitet. Durch den Schalter 4 kann man leicht die Spiegelelektrode umpolarisieren. Dass die Spiegelelektrode wirklich passiv wird, kann man durch die Milliamperemeterablesungen feststellen[2]). Der Passivierungsvorgang ist ja ein Zeitphänomen[3]), und wenn bei konstanter Klemmenspannung der Stromquelle die ursprüngliche Stromdichte $D$ ist, so wird diese nach einer Weile (Passivierungszeit) plötzlich stark abnehmen und sich auf einen niedrigen Wert einstellen, der vom Elektrodenmetall und der Zusammensetzung der Lösung abhängig ist[4]).

---

[1]) Nach DRUDE bilden sich dann keine Oberflächenschichten. [2]) Hiermit stehen auch Voltmeterablesungen in Zusammenhang. [3]) Dass der Passivierungsvorgang ein Zeitphänomen ist, wurde deutlich schon von P. KRASSA (Z. Elektrochem. **15**, 492. 1909) ausgesprochen, wobei er sich auf Versuche mit Eisen in alkalischer Lösung stützte. Später ist dies allgemein von W. J. MÜLLER (vgl. Z. Elektrochem. **34**, 571. 1928) experimentell sehr schön bewiesen worden. [4]) Entweder Reststrom oder Metall, das höherwertig in Lösung geht, oder Gasentwicklung, wenn die Spannung gross ist.

Die Passivierungszeit ist durch die Art der Elektrode und der Lösung und insbesondere durch die Anfangsstromdichte bestimmt. Während man so prinzipiell mit genügend hoher Stromdichte die meisten Metalle in passiven Zustand bringen kann, führt umgekehrt zu kleine Stromdichte überhaupt nicht zur Passivierung. Man kann sich nun in jedem Einzelfalle eine Anfangsstromdichte aussuchen, die nach einigen Sekunden stark abfallen wird. Tritt dies ein, so kann die Elektrode als elektrochemisch passiv betrachtet werden. Bei kathodischer Polarisation kann die Elektrode wieder aktiviert werden.

Es ist jetzt die Frage, wie sich die Elektrodenoberfläche in aktivem und passivem Zustand optisch verhält, und wie die optischen Änderungen während der Aktivierung und Passivierung verlaufen.

### IV. Messungen an Eisenspiegeln.

Um die Resultate von J. Königsberger und W. J. Müller[1]) zu prüfen, wurden zuerst Eisenspiegel in alkalischer Lösung bei etwa 20° C untersucht.

Die Elektroden wurden aus einer Elektrolyteisenplatte mit 0·12% *C* herausgeschnitten und nachher sorgfältig poliert. Sie konnten aber nicht als oxydfrei betrachtet werden. Der Spiegel wurde mit reinem Alkohol gereinigt, dann mit Leder abgerieben und in die Elektrolysezelle einmontiert.

Zunächst wurden die optischen Konstanten in Luft bestimmt und darauf die Lösung eingegossen. Die Vorversuche zeigten, dass bei Anwendung zu hoher Stromdichte nicht gut vergleichbare Werte zu erhalten sind. In diesem Falle findet nämlich an dem Spiegel im passiven wie im aktiven Zustand eine starke Gasentwicklung statt. Um messen zu können, musste man den Strom unterbrechen und die Gasbläschen entfernen. Im aktiven Zustand trat dann Verrosten ein, da die Lösung sauerstoffhaltig war. In alkalischer Lösung lässt sich aber Eisen sehr leicht passivieren. Deshalb wurde bei den endgültigen Versuchen eine kleinere Stromdichte benutzt, die nicht zur Gasausscheidung führte. Man konnte dann unter Spannung messen[2]).

Die Kompensationsstellung des Polarisators und die Analysatorstellung wurden zuerst in Luft, also in „luftpassivem" Zustand bestimmt. Durch das Eingiessen der Lösung, die entsprechend einem

[1]) J. Königsberger und W. J. Müller, loc. cit. [2]) Die Klemmenspannung der Zelle war etwa 1·8 Volt. Es trat an der Gegenelektrode Gasentwicklung ein, da die Stromdichte hier grösser war. Es zeigte sich, dass optische Messungen ohne Spannung im passiven Zustand keine grossen Unterschiede geben, vgl. z. B. die Punkte *H* in Fig. 5.

der Versuche von J. Königsberger und W. J. Müller 0·5 norm. an $NaOH$ und 1 norm. an $Na_2SO_4$ war, und so einen Brechungsindex von 1·34 hatte, änderten sich die optischen Konstanten der Grenzfläche, und Polarisator und Analysator mussten nachgedreht werden. Wurde jetzt kathodisch polarisiert bei einer $D_K = 0{\cdot}2$ Milliamp./cm², so erreichte die Oberfläche nach 2- bis 4stündiger Beladung einen konstanten Zustand (vgl. Fig. 5, Gebiet vor $A$). Die entsprechenden

Fig. 5. Eisen in 0·5 norm. $NaOH$, 1 norm. $Na_2SO_4$. Im stationären Zustand $D =$ 0·2 bis 0·4 Milliamp./cm². — $A$ = Aktivierung. $A$—$C$ = Passivierung. $C$—$E$ = Aktivierung. $E$—$G$ = Passivierung.

Zahlenwerte befinden sich in Tabelle 1. Sie sind ausführlich angegeben, weil sie die Grundlage für die weitere Veränderung bilden, und weil ausserdem ein Vergleich der Endresultate mit den Drudeschen Zahlen Auskunft über die erreichte Genauigkeit gibt.

Nach dem Erreichen des Zustands $A$ wurde der Spiegel abwechselnd passiviert und aktiviert. Fig. 5 zeigt die optischen Veränderungen, die dabei auftreten. Da, wie erwähnt, Änderungen der Kompensationsstellung des Polarisators und der Analysatorstellung mit Änderungen des Verhaltens der reflektierenden Fläche gesetz-

Tabelle 1.

Skalenablesung für die Polarisatorschwingung, wenn senkrecht zur Einfallsebene: 143° 16′. Skalenablesung bei gekreuztem Analysator: 349° 42′. Einfallswinkel $\Phi$: 61° 49′. Phasenverzögerung $\delta_1$ des Glimmers: 79° 55′. Schwingungsrichtung des stärker gebrochenen Strahles im Glimmer, bezogen auf die Polarisatorskala: 173° 41′. Winkel $k$ zwischen Kompensatorschwingung und Einfallsebene: ÷ 59° 35′.

| | | In Luft | In Lösung | Nach Aktivierung (Zustand A, Fig. 5) |
|---|---|---|---|---|
| Abgelesene Grössen | Kompensationsstellung des Polarisators | 99° 3′ | 100° 43′ | 100° |
| | Auslöschungsrichtung des Analysators | 34° 47′ | 32° 21′ | 33° 17′ |
| Abgeleitete Grössen | Winkel $p$ zwischen Polarisatorschwingung und Einfallsebene | 45° 47′ | 47° 29′ | 46° 44′ |
| | Winkel $a$ zwisch. wiederhergest. planpolar. Schwingung u. Einfallsebene | ÷ 44° 55′ | ÷ 47° 27′ | ÷ 46° 25′ |
| | Winkel $\vartheta_1$ zwischen Polarisatorschwingung und Kompensatorschwingung | 105° 22′ | 107° 4′ | 106° |
| | Hilfswinkel $\vartheta_2$ | ÷ 59° 54′ | ÷ 59° 39′ | ÷ 59° 46′ |
| Endresultate | Phasenverzögerung $\delta_2$ bei der Reflexion | 144° 33′ | 140° 42′ | 142° 24′ |
| | Amplitudenschwächung $\psi$ | 30° 2′ | 32° 32′ | 31° 6′ |
| | Brechungskoeffizient $n$ in erster Annäherung | 2·78 | 2·32 | 2·49 |
| | Absorptionskoeffizient $\varkappa$ in erster Annäherung | 1·01 | 1·36 | 1·26 |
| | Anmerkung | Für Eisen nach DRUDE: $n = 2{\cdot}36$ $\varkappa = 1{\cdot}36$ | | |

mässig verknüpft sind, so wurden in den folgenden Figuren nur diese eingezeichnet. Mit Hilfe der Gleichungen (7) und (8) kann man nach den angegebenen Kurven die gewünschte optische Änderung $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ zahlenmässig feststellen. Die absolute Grösse der Phasen-

verzögerung $\delta_2$ und der relativen Amplitudenschwächung $\psi$ bei dem betrachteten Zustand des Spiegels können unter Anwendung der in der Tabelle für den Zustand $A$ angegebenen Zahlenwerte ausgerechnet werden. Eine Erhöhung der Polarisatorablesung entspricht also einer Verminderung der relativen Phasenverzögerung $\delta_2$, eine Erniedrigung der Analysatorablesung eine Erhöhung der relativen Amplitudenschwächung $\psi$[1]).

Für den Zustand $A$ wurden die Gleichungen (6), (7) und (8) unter Anwendung von den entsprechenden in Tabelle 1 angegebenen Zahlengrössen ausgerechnet. Es ergibt sich so:

aus Gleichung (6): $\frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1} = +0{\cdot}153,$

und danach „ „ (7): $\Delta\delta_2 = \div 2{\cdot}27\,\Delta p,$

und „ „ (8): $\Delta\psi = +0{\cdot}87\,\Delta a + 0{\cdot}155\,\Delta p.$

Wurde der Spiegel anodisch polarisiert, so bemerkte man einen kurzen Stromstoss, und dann stellte sich nach etwa 2 Minuten eine $D_A = 0{\cdot}2$ bis $0{\cdot}4$ Milliamp./cm² ein. Nach 5 Minuten wurden Polarisator- und Analysatorstellung abgelesen und eine deutliche Änderung festgestellt. Der Zustand ist durch die Punkte $B$ charakterisiert. Die Änderung $A$—$B$ entspricht in der Polarisatorstellung 140′, in der Analysatorstellung 60′. Die Änderungen der optischen Konstanten der Spiegelfläche bei der Passivierung $A$—$B$ betragen also nach den Gleichungen (7) und (8) $\Delta\delta_2 = \div 5° 18'$ und $\Delta\psi = 1° 14'$ [2]).

Wurde die anodische Beladung etwa 2 Stunden fortgesetzt, so gelangte man in den Zustand $C$. Jetzt wurde der Spiegel kathodisch polarisiert, und zwar mit derselben Klemmungsspannung wie früher. Die Änderung in den optischen Eigenschaften entspricht dem Kurvenstück $C$—$D$ in Fig. 5.

Es ist eine wichtige Frage, ob man bei dauernder kathodischer Beladung zu dem Anfangszustand $A$ zurückkehrt. Nach 11stündigem Stromdurchgang war dies nicht der Fall, sondern es stellte sich ein Endzustand $E$ ein, der um $\Delta\delta_2 = \div 6° 4'$ und $\Delta\psi = 17'$ von $A$ verschieden war.

---

[1]) Es ist aber zu beachten, dass $\Delta\psi$ nach Gleichung (8) auch vom $\Delta p$ abhängt, so dass die Analysatoränderung nicht genau die Änderung der $\psi$ wiedergibt.

[2]) Da die benutzten Gleichungen streng betrachtet nur für kleine Änderungen gültig sind, ist die Genauigkeit der ausgerechneten $\Delta\delta_2$- und $\Delta\psi$-Werte nur etwa $\pm 5'$ bis 10′.

Von $E$ an wurde wieder passiviert. Man kann, wie früher, einen Stromstoss bemerken, der bald absinkt. Die Passivierung hat sofort einen Anstieg der Polarisatorkurve zur Folge, und zwar ist die Änderung nach 5 Minuten: $\Delta\delta_2 = \div 3° 20'$ und $\Delta\psi = 12'$. Eine weitere

Tabelle 2.

Skalenablesung für die Polarisatorschwingung, wenn senkrecht zur Einfallsebene: 144° 23′. Skalenablesung bei gekreuztem Analysator: 350° 25′. Einfallswinkel $\Phi$: 59° 58′. Phasenverzögerung $\delta_1$ des Glimmers: 79° 55′. Schwingungsrichtung des stärker gebrochenen Strahles im Glimmer, bezogen auf die Polarisatorskala: 174° 35′. Winkel $k$ zwischen Kompensatorschwingung und Einfallsebene: ÷ 59° 48′.

| | | In Luft | Nach Aktivierung (Zustand A, Fig. 6) |
|---|---|---|---|
| Abgelesene Grössen | Kompensationsstellung des Polarisators | 101° 16′ | 102° 39′ |
| | Auslöschungsrichtung des Analysators | 34° 10′ | 32° 9′ |
| Abgeleitete Grössen | Winkel $p$ zwischen Polarisatorschwingung und Einfallsebene | 46° 53′ | 48° 16′ |
| | Winkel $a$ zwisch. wiederhergest. planpolar. Schwingung u. Einfallsebene | ÷ 46° 15′ | ÷ 48° 16′ |
| | Winkel $\vartheta_1$ zwischen Polarisatorschwingung und Kompensatorschwingung | 106° 41′ | 108° 4′ |
| | Hilfswinkel $\vartheta_2$ | ÷ 59° 52′ | ÷ 59° 37′ |
| Endresultate | Phasenverzögerung $\delta_2$ bei der Reflexion | 141° 25′ | 138° 18′ |
| | Amplitudenschwächung $\psi$ | 31° 14′ | 33° 19′ |
| | Brechungskoeffizient $n$ in erster Annäherung | 2·26 | 2·20 |
| | Absorptionskoeffizient $\varkappa$ in erster Annäherung | 1·20 | 1·54 |
| | Anmerkung | Für Eisen nach DRUDE: $n = 2·36$ $\varkappa = 1·36$ | In Lösung: $\delta_2 = 137° 48'$ $\psi = 33° 37'$ |

Beladung bewirkt eine kleinere Änderung und es scheint in $G$ ein stationärer Zustand erreicht zu sein, der um $\Delta\delta_2$ = etwa ÷ 11° und $\Delta\psi$ = etwa $1^1/_2$° von dem Grundzustand $A$ verschieden ist.

Eine zweite Versuchsreihe II mit einem neuen Eisenspiegel entspricht zunächst im ganzen der Versuchsreihe I; die Zusammensetzung der Lösung war die gleiche, auch hier wurde nach Erreichung des Anfangszustands $A$ abwechselnd mit derselben Stromdichte wie früher

Fig. 6. Eisen in 0·5 norm. $NaOH$, 1 norm. $Na_2SO_4$. Im stationären Zustand $D$ = 0·2 bis 0·4 Milliamp./cm². — $A$ = Aktivierung. $A—B$ = Passivierung. $B—C$ = Aktivierung. $C—D$ = Passivierung. $D—E$ = Aktivierung. $E—F$ = Passivierung. $F—G$ = Aktivierung. $H—J$ = In 1 norm. $H_2SO_4$. $J—K$ = Anodische Polarisierung mit $D_A$ = 15 Milliamp./cm².

passiviert und aktiviert. Doch ist der Einfallswinkel diesmal um etwa 2° kleiner. Die Tabelle 2 gibt die gemessenen und ausgerechneten Anfangsgrössen wieder. Die Übereinstimmung zwischen diesen und den früheren in Tabelle 1 ist befriedigend[1]). Für den Zustand $A$ wurden die Gleichungen (6), (7) und (8) ausgerechnet:

[1]) Die Diskrepanz der beiden Skalenablesungen mit der Polarisatorschwingung senkrecht zur Einfallsebene ist durch eine Änderung der Einregulierung des Ellipti-

Aus Gleichung (6): $\frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1} = +0{\cdot}194.$

„ „ (7): $\Delta\delta_2 = \div 2{\cdot}25\,\Delta p.$

„ „ (8): $\Delta\psi = \div 0{\cdot}92\,\Delta a + 0{\cdot}20\,\Delta p.$

Fig. 6 zeigt die optische Änderung der Fläche während der Passivierungsperioden $A$—$B$, $C$—$D$ und $E$—$F$, sowie während der Aktivierungsperioden $B$—$C$, $D$—$E$ und $F$—$G$. Diese Änderungen gehen in denselben Richtungen wie beim Versuch I, doch sind sie diesmal etwas kleiner als früher. Die erste Passivierung bewirkt nach 5 Minuten hier eine Änderung $\Delta\delta_2 = \div 3° 54'$ und $\Delta\psi = 53'$ [1]). Vom Punkt $G$ aus wurde dieser Versuch in anderer Weise fortgesetzt, als der Versuch I. Es wurde von $G$ an rasch passiviert, dann der Strom unterbrochen, die alkalische Elektrolytlösung abgehebert und mit einer sauren vertauscht; diese enthielt 1·5 norm. $Na_2SO_4$ und etwa 0·5 norm. $H_2SO_4$. Ihr Brechungsindex betrug wie der der alkalischen Lösung etwa 1·34. Obwohl sich der Spiegel im passiven Zustand befand, wurde das Eisen insbesondere an Polierrissen im Spiegel unter $H_2$-Entwicklung gelöst. Gleichzeitig trat eine optische Änderung der Elektrodenfläche ein. Nach 5 Minuten Einwirkung der Säure ist der Zustand durch die Punkte $H$ in Fig. 6 angegeben. In 25 Minuten von $H$ bis $J$ ändert er sich nicht. Wurde jetzt anodisch polarisiert mit einer $D_A$ = etwa 15 Milliamp./cm², die zu klein war, um in saurer Lösung zu passivieren, so wurde der Spiegel stark korrodiert und das optische Verhalten änderte sich im Sinne der Kurve $J$—$K$ [2]).

## V. Diskussion der Messungen an Eisenspiegeln.

Aus diesen Untersuchungen geht jedenfalls sicher hervor, dass bei der Passivierung und der Aktivierung gleichzeitig optische Ver-

---

zitätshalbschattens zu erklären, indem diese Gesichtsfeldgleichheit für etwas elliptisches Licht gegeben hat. Dieser Fehler wird jedoch eliminiert; denn der Halbschatten wird während der Messung nicht umreguliert und die obige Skalenablesung wird als Vergleichsazimut bei der Ausrechnung der anderen Schwingungsazimute verwendet (kann auf der Poincaréschen Kugel gezeigt werden).

[1]) Der Spiegel war diesmal stärker luftoxydiert. [2]) Es wurde nachher 5 Minuten mit $D_A$ = 100 Milliamp./cm² polarisiert. Die Polarisatorstellung war nach dieser Behandlung etwa 103° und die Analysatorstellung etwa 29°. Dies entspricht einer Änderung $\Delta\delta_2 = \div 7°$ und $\Delta\psi = 4°$. Die jetzt benutzte Stromdichte genügte also, um eine passivierende Oberflächenhaut in der betreffenden sauren Lösung zu bilden. Bei dem stark korrodierten Spiegel wurde aber die Einstellung des Polarisators und des Analysators erschwert und die Genauigkeit hierdurch herabgesetzt.

änderungen der Spiegelelektrode eintreten, und zwar so, dass die Änderungen $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ bei der Passivierung umgekehrt sind wie bei der Aktivierung. Es ist von J. Königsberger und W. J. Müller[1]) behauptet worden, dass bei Messungen nach dieser Methode eine Korrosion der Spiegelfläche einen störenden Einfluss hat. Dieser Einwand ist aber nach den Untersuchungen von Drude an Eisenspiegeln in Luft nicht berechtigt. Drude hat diese Frage genau experimentell untersucht, und zwar hat er gefunden, dass ein diffus geschmirgelter reiner Spiegel, der offenbar mit einer diffus korrodierten Fläche vergleichbar ist, dieselben optischen Konstanten hat wie die polierte Fläche[2]). Nur die Einstellung von Polarisator und Analysator wird bei der Korrosion einigermassen erschwert, und die Genauigkeit der Messung dadurch verringert. Auch nach unserem Versuch II (vgl. Fig. 6) lässt sich obiges bestätigen. Der Spiegel war nach Erreichung des Punktes $K$ bei der anodischen Polarisation in der sauren Lösung weitgehend korrodiert. Trotzdem sind die für den Zustand $K$ entsprechenden optischen Konstanten in Übereinstimmung mit denen, die man für den reinen glatten Eisenspiegel in der Lösung annähernd ausrechnen kann.

Wenn demgemäss die Korrosion für den Verlauf der optischen Änderung nicht entscheidend ist, so müssen die Veränderungen der Oberfläche in einer anderen Weise mit der Passivierung und Aktivierung verknüpft sein. Es sind zwei Eigentümlichkeiten, die zunächst in die Augen fallen. Einmal die Abnahme der Phasenverzögerung $\delta_2$ und die Zunahme der relativen Amplitudenschwächung $\psi$ bei jeder Passivierung; zweitens der Umstand, dass die durch das Passivieren bewirkte Änderung durch das Aktivieren nicht quantitativ rückgängig gemacht werden kann.

Die Änderungen $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ beim Passivieren liegen nach Drude in dem Sinne, dass an der Oberfläche des Spiegels ein Stoff entsteht, der andere optische Konstanten hat als das Eisen.

Es seien zunächst die Möglichkeiten betrachtet, dass dieser Stoff kein Oxyd ist. Handelte es sich aber z. B. um eine Sauerstoffbeladung, so bleibt es unverständlich, warum man bei der Aktivierung nicht schliesslich wieder zum Anfangszustand $A$ zurückkehren sollte. Die namentlich von Müller bevorzugte Auffassung, dass zuerst

[1]) J. Königsberger und W. J. Müller, loc. cit. [2]) Drude, Wied. Ann. Phys. **39**, 492. 1890.

eine aus hydratisiertem $FeSO_4$ bestehende Deckschicht während der Passivierung entsteht und dann das Metall darunter in einen anderen Wertigkeitszustand übergeht, ist gleichfalls mit den Beobachtungen in keiner Weise im Einklang. Diese Schicht sollte nach seiner Auffassung verschwinden, sobald das Metall in den Zustand anderer Wertigkeit übergegangen ist. Es ist dann gleichfalls nicht einzusehen, weshalb man nicht bei einer Aktivierung, also bei der Rückkehr zur normalen Wertigkeit, zum Anfangspunkt $A$ zurückkehrt, zumal wenn die Aktivierung eine erhebliche Zeit dauert ($D$—$E$, Fig. 5).

Soweit wir sehen, lassen sich unsere Beobachtungen nur mit einer Annahme einer Oxydschicht deuten, welche von FARADAY ausgesprochen, von SCHÖNBEIN und HITTORF bestritten, speziell für das Eisen von F. HABER und seinen Mitarbeitern vor zwei Jahrzehnten[1]) nachdrücklich gestützt worden ist. Für diese sprechen folgende Punkte: Der Sinn, in dem sich die Phasenverzögerung und die relative Amplitudenschwächung bei der Passivierung ändern, ist derselbe, in der sie sich verschieben, wenn man einen bei Sauerstofffreiheit erzeugten Eisenspiegel in Luft bringt[2]). Eine Oxydschicht macht es auch verständlich, dass man bei Aktivierung nicht zum Anfangszustand zurückkehrt. Bei der Schwerlöslichkeit solcher Metalloxyde in alkalischer Lösung ist es durchaus einleuchtend, wenn sie bei der Aktivierung nicht einfach aufgelöst werden, selbst wenn diese lange Zeit dauert. Es gelingt eine Auflösung nur dann, wenn man in saurer Lösung anodisch mit kleiner $D_A$ polarisiert. (In Fig. 6 änderten sich ja auf dem Kurvenstück $J$—$K$ die optischen Konstanten auf Werte, wie sie dem reinen Metall entsprechen.)

Sehr schwerwiegend zugunsten der Oxydhaut spricht noch folgender Versuch. Passiviert und aktiviert man abwechselnd eine hinreichend lange Zeit, so kann man die Oxydschicht so dick machen, dass man sie makroskopisch und ihren Feinbau mikroskopisch sehen kann.

Es wurde nach einem solchen Versuch (Versuch I) der Eisenspiegel im passiven Zustand aus der Lösung genommen, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol getrocknet. Man kann bei schräger Beleuchtung stellenweise schwache Anlauffarben makroskopisch beobachten. Fig. 7

---

[1]) F. HABER und F. GOLDSCHMIDT, Z. Elektrochem. **12**, 63. 1906. F. HABER und W. MAITLAND, Z. Elektrochem. **13**, 309. 1907. P. KRASSA, Z. Elektrochem. **15**, 490, 981. 1909. [2]) H. FREUNDLICH, G. PATSCHEKE und H. ZOCHER, loc. cit.

zeigt das mikroskopische Bild dieses Spiegels[1]). Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine Passivierungsstruktur, wie sie ähnlich C. Benedicks und P. Sederholm[2]) beschrieben haben. Das helle Gebiet erscheint völlig unangegriffen, das gestreifte Gebiet aber an den Streifen etwas korrodiert. Die Streifen bestehen wohl aus der Passivierungshaut, und zwar konnten hier auch braune Interferenzfarben erster Ordnung mikroskopisch beobachtet werden[3]). Der Unterschied im Verhalten der hellen und gestreiften Gebiete beruht wohl auf einem

Fig. 7. Lin. Vergr. 500 ×.

Unterschied der Lagerung der Oberflächenkristalle. Dies bedingt, dass im gestreiften Gebiet die Oxydhaut leichter losgesprengt wird als im glatten, und zwar kann hieran entweder eine veränderte Adhäsion Schuld sein, oder eine kleinere Überspannung des bei der Aktivierung entstehenden Wasserstoffs[4]). Wenn sich ein Riss gebildet hat, rollt

[1]) Die Ähnlichkeit mit einem Bild von hypoeutektischem Stahl, d. h. Ferrit-Primärkristallen + lamellarem Perlitt, ist gross. Dieses Gefüge entspricht nach dem *Fe—C*-Schmelzdiagramm etwa 0·5 bis 0·6% *C*. Ein solcher *C*-Gehalt kommt aber nach der Analyse (0·12%) für das Elektrolyteisen gar nicht in Frage. [2]) C. Benedicks und P. Sederholm, Z. physikal. Chem. **138**, 123. 1928. [3]) Wenn man eine Oxydschicht auf Eisen an Interferenzfarben (erster Stich ins Gelb) beobachten kann, so ist die Dicke nach U. R. Evans (J. Chem. Soc. London 1927, 1021) schon 200 bis 300 Å. [4]) Dass zwei verschieden orientierte polierte Kristallschnittflächen sich elektrochemisch verschieden verhalten können, ist vom Verfasser an Wismutkristallen gezeigt worden. Kgl. Norske. Vid. Selsk. Skr. Trondhjem 1928, Nr. 6.

sich die Haut zu einem Streifen zusammen, und das darunter liegende Metall wird freigelegt und verhält sich zunächst wieder aktiv. An den hellen Stellen ist die Oxydhaut überhaupt nicht geplatzt und diese sind deshalb auch nach der Aktivierung einigermassen geschützt.

Man kann auch mit Hilfe des Mikroskops nachweisen, dass nach der anodischen Beladung mit kleiner $D_A$ in saurer Lösung (Gebiet $J$—$K$ der Fig. 6) das Metall stark korrodiert war (siehe Fig. 8). Die glatten Stellen, die in Fig. 7 geschützt waren, sind auch hier weniger korrodiert als die dort stärker angegriffenen.

Fig. 8. Lin. Vergr. 500 ×.

## VI. Weitere Folgerungen aus diesen Ergebnissen.

Im vorangehenden Abschnitt wurden die wichtigsten Folgerungen aus dem beobachteten Verhalten gezogen, die namentlich zur Annahme einer Oxydhaut führten. Im folgenden soll eine Reihe Einzelheiten nachgeholt werden, die bisher ausgelassen wurden, um den Gang der Betrachtungen nicht zu unterbrechen.

Man kann aus den Kurven 5 und 6 aus den Veränderungen der optischen Konstanten bei der Passivierung die Änderung der Dicke der Oxydschicht ausrechnen. Aus der oben erwähnten Änderung $A - B$ in Fig. 5 würde sich unter der Annahme, dass es sich um $Fe_2O_3$ handelt, mit den DRUDEschen Zahlen[1]) die

[1]) Nach DRUDE (WIED. Ann. Phys. **39**, 488. 1890) wird nämlich bei $\Phi = 70°$ eine Oberflächenschicht mit dem Brechungsexponenten $n = 1{\cdot}5$ und mit der Dicke $1/_{100}\,\lambda$ die relative Phasenverzögerung $\delta_2$ um 7° 42′ ändern. Die Änderung $\Delta\delta_2$

Dicke zu etwa 40 bis 60 Å abschätzen lassen in Übereinstimmung mit der Annahme, die P. KRASSA[1]) zur Stütze der Ausführungen von HABER und GOLDSCHMIDT[2]) seinerzeit gemacht hat. Die entsprechende Änderung $A - B$ ist in Fig. 6 etwas kleiner. Dies erklärt sich leicht dadurch, dass der in Versuch II benutzte Spiegel von vornherein luftpassiver war als der Spiegel des Versuchs I. Man erkennt dies aus den Werten $\delta_2$ und $\psi$ der Tabelle 1 und 2.

Es wäre hier der Ort, auf die Genauigkeit der Messungen einzugehen. Dies geschieht aber am besten erst, wenn man die Frage erörtert hat, wie weit man aus diesen Beobachtungen auf die absoluten Werte des Brechungskoeffizienten und des Absorptionskoeffizienten des Metalls schliessen kann, und in Zusammenhang hiermit, wie weit die Berechnung der absoluten Dicke der Oxydhaut möglich ist. Die Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Übereinstimmung der hier berechneten $n$- und $\varkappa$-Werte in Luft mit den von DRUDE für Eisen gefundenen[3]) der Grössenordnung nach befriedigend ist. Die Bestimmung der optischen Konstanten gegen Elektrolyt anstatt Luft sollte grundsätzlich keinen Unterschied bedingen. Schon DRUDE hat die optischen Konstanten einiger Metalle in Flüssigkeiten untersucht und vorausgesagt, dass solche Messungen vieles über die Eigenschaften der Übergangsschicht Metall—Lösung ergeben werden[4]). Aber die absolute Berechnung der Metallkonstanten aus solchen Messungen scheint verwickelt. Auch H. HAUSCHILD[5]) betont, dass die nach der MAXWELLschen Theorie entwickelten Reflexionsformeln als Grenzbedingungen eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden Medien voraussetzen. Für die Grenzfläche Luft—Metall hat er deshalb Korrektionsgleichungen abgeleitet, so dass man die wahren Konstanten des Metalls berechnen kann.

Die Grenzfläche Metall—Lösung scheint noch weniger gut definiert. Wahrscheinlich richten sich die Wasserdipole an der Oberfläche und werden versuchen, die freien Ionen der Oberfläche zu hydratisieren. Die Übergangsschicht ist deshalb, auch wenn keine Oxydschicht vorhanden ist, wohl dicker und die optische Wirkung Metall-Übergangsschicht daher von der des blossen Metalls noch stärker verschieden als in Luft. Es kommt vielleicht noch hinzu, dass unter dem Einfluss der Kapillarkräfte am Spiegel Oberflächenschichten entstehen[6]). Aus allen diesen Gründen kann man aus der Messung des komplexen Brechungskoeffizienten $n$ und des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ des oxydfreien Metallspiegels in Lösung unter Berücksichtigung des Brechungskoeffizienten der isotropen Flüssigkeit die Konstanten des Metalls nicht genau bestimmen[7]).

---

in Fig. 5 ist etwa $5^1/_2$°, und da $\lambda$ für $Na_D$-Licht etwa 600 $\mu\mu$ ist, gibt die Ausrechnung eine Schichtdicke = 43 Å. — Über die optischen Bestimmungen der Dicke einer Oberflächenschicht vgl. auch SISSINGH und J. T. GROOSMULLER, Physikal. Ztschr. **27**, 518. 1926. H. SCHULZ, Physikal. Ztschr. **27**, 711. 1926. J. T. GROOSMULLER, Physikal. Ztschr. **28**, 88. 1927.

[1]) P. KRASSA, loc. cit., S. 499, 982. [2]) F. HABER und F. GOLDSCHMIDT, loc. cit. [3]) DRUDE, WIED. Ann. Phys. **39**, 524. 1890. [4]) DRUDE, WIED. Ann. Phys. **39**, 545. 1890. [5]) H. HAUSCHILD, loc. cit. [6]) Auch an der Grenze von Flüssigkeit—Luft entstehen solche Schichten. Wenigstens führt DRUDE die elliptische Polarisation des von ihnen reflektierten Lichts auf Oberflächenschichten mit starken Spannungen zurück. [7]) Die von der Lösung bewirkte optische Änderung ergibt sich nach den Messungen aus Tabelle 1, indem hier der Unter-

Infolge dieser ausgedehnten Übergangsschicht lässt sich auch nicht unmittelbar aus den gemessenen optischen Konstanten die absolute Dicke einer eventuell vorhandenen Oxydschicht berechnen auf Grund unserer Kenntnis der optischen Konstanten des Metalls und der Lösung, selbst wenn uns die Konstanten des Oxyds bekannt wären.

Aber dieser eben erwähnte Nachteil der optischen Methode ist für die Bewertung der Kurven 5 und 6 von geringer Bedeutung, da es sich bei ihnen nicht um absolute Werte handelt, sondern um relative. Diese relativen Änderungen sind ja erheblich und man muss sie wohl als merklich grösser ansehen als die Störungen, die unter der Einwirkung der Flüssigkeit in der Übergangsschicht auftreten. Was die anderen Fehlerquellen betrifft, so sind sie im allgemeinen von noch geringerer Bedeutung. Das gilt von den Fehlern, die dadurch entstehen, dass der Glimmer eine etwas andere Doppelbrechung als angegeben hat, oder dass die Halbschatten nicht genau einreguliert sind, oder schliesslich dadurch, dass das Glasfenster des Elektrolysegefässes eine Phasenverschiebung und eine verschiedene Amplitudenschwächung verursacht. Bei Bestimmung der Änderung der reflektierenden Oberflächen heben sich die erwähnten Fehler heraus und die Genauigkeit der Ergebnisse ist hauptsächlich durch die Einstellungsgenauigkeit des Polarisators und des Analysators bestimmt. Der Einstellungsfehler beträgt $2'$ bis $5'$. Wenn der Spiegel gegen Ende des Versuchs infolge von Korrosion diffuses Licht reflektiert, oder wenn infolge einer ungleichmässigen Oxydschichtdicke nicht eine scharfe Einstellung zu erhalten ist, ist der maximale Fehler etwa $10'$. Die bei den Aktivierungen und Passivierungen gemessenen Änderungen sind aber erheblich grösser. Die Einstellungsgenauigkeit bedingt so nur einen maximalen relativen Fehler $< 10\%$.

Etwas zu kurz in dem vorangehenden Abschnitt ist auch die Frage erörtert worden, was eigentlich bei der Aktivierung geschieht. Sicher ist, dass sie nicht einfach die Passivierung rückgängig macht. Man kann also nicht etwa sagen: Die optischen Eigenschaften der passiven Oberfläche seien die einer sauerstoffgesättigten Oberfläche, die der aktiven einer mit Wasserstoff gesättigten Oberfläche. Bei der Aktivierung verbleibt ein nicht reversibler Betrag von Änderung übrig, d. h. die Oxydhaut bleibt in irgendeiner Form bestehen, sie ist entweder nur dünner geworden oder die Änderungen gehen darauf zurück, dass Wasserstoff vom Oxyd oder vom Metallgitter aufgenommen ist. Auffallend ist jedenfalls, dass nach Kurve 6 die durch die Aktivierungen bedingten Änderungen immer so gleich sind. Man sieht dies aus dem Verlauf der Strecken $B$—$C$, $D$—$E$ und $F$—$G$. Dies spricht wohl eher zugunsten einer durch die Wasserstoffsättigung bedingten Veränderung. Die $H^{\cdot}$-Ionen scheiden sich insbesondere da aus, wo der Widerstand gering ist, d. h. an den Rissen. Hier bildet sich der atomare reduktionsfähige Wasserstoff. Dieser wird zum Teil ins Metallgitter aufgenommen, zum Teil bildet er molekularen Wasserstoff, weil zu wenig Oxyd zur Bindung der $H$-Atome vorhanden ist. Der molekulare Wasserstoff wird abgegeben und wohl zum Teil vom Oxyd an anderen

---

schied der optischen Konstanten des Spiegels in Luft und in Lösung der optischen Einwirkung der Lösung entspricht. So ist hier $\Delta\delta_2 =$ etwa $\div 4°$ und $\Delta\psi =$ etwa $2^1/_2°$. — Wenn die Lichtstrahlen nicht genau senkrecht durch die Fenster des Elektrolysegefässes fallen, wird aber auch die von der Lösung bewirkte Änderung des Einfallswinkels $\Phi$ einen Einfluss haben.

Stellen wieder okkludiert[1]). Das Reduktionsvermögen dieses molekularen Wasserstoffs ist gering und das Oxyd wird deshalb nur wenig reduziert. Da dieses mit Wasserstoff durchtränkte Oxyd gegenüber den oxydfreien Rissen den grösseren Teil der Oberfläche bedeckt, so sind die optischen Eigenschaften im Gebiet der Aktivierung vielleicht von diesem wasserstoffgesättigten Oxyd bestimmt. Bei der Passivierung werden bei dem ersten Stromstoss die $H$-Atome im Metallgitter sofort entfernt, etwas langsamer der okkludierte Wasserstoff und dann kommt es zu einer Zunahme der Oxydschichtdicke[2]).

## VII. Untersuchungen an Nickelspiegeln.

Für Untersuchungen in saurer Lösung sind Eisenspiegel nicht geeignet, da die Passivität hier nicht auftritt, ehe die Spiegeloberfläche bei dem Stromdurchgang weitgehend verschlechtert ist. Es wurden deshalb Nickelspiegel verwendet, da Nickel in Säuren leichter passivierbar ist. Dies kann wohl mit der Schwerlöslichkeit der Nickelperoxyde in Sauerstoffsäuren in Zusammenhang gebracht werden. Die Temperatur war auch diesmal 20° C.

Der Nickelspiegel wurde durch Vernickelung eines polierten Eisenspiegels hergestellt, und zwar wurde eine Schichtdicke von etwa 0·03 mm benutzt. Es zeigte sich sofort, dass ein Spiegel aus einer Nickelammoniumsulfatlösung unbrauchbar war[3]). Dagegen ist ein Überzug aus einer Lösung mit etwa 400 g Nickelsulfat, 200 g Magnesiumsulfat und 3 g Schwefelsäure pro Liter bei 90° bis 95° C und einer Stromdichte von 0·10 bis 0·15 Amp./cm² hergestellt, vorzüglich. Die ausgeschiedene Nickelschicht ist matt, aber sehr weich, und so ganz spannungsfrei. Beim Trockenpolieren mit Polierrot und Leder nimmt dieses weiche Nickel eine sehr gute Politur an.

In alkalischer Lösung ergeben sich ähnliche Resultate, wie sie für Eisen gefunden wurden. Die gemessenen Änderungen sind sogar bei der Passivierung noch grösser als früher. Da diese Versuche

---

[1]) Die okkludierten Wasserstoffbläschen besitzen zweifellos eine Ladung (vgl. A. Cohen und H. Baumgarten, Z. physikal. Chem. **130**, 545. 1928); wenn diese in unserem Falle positiv wäre, was meistens der Fall ist, so kann hierdurch die Aufnahme erleichtert werden. [2]) Es ist wohl denkbar, dass die Änderungen im optischen Verhalten der Schicht bei kathodischer Beladung auch in anderer Weise erklärbar sind. [3]) Der Überzug ist sehr feinkristallin und infolgedessen glashart und brüchig, zeigt dazu „Pittings", so dass der Eisenspiegel nicht völlig bedeckt war. In einer solchen Schicht herrschen auch starke Spannungen und es kann so Spannungsdoppelbrechung auftreten, die bei Umpolarisierung variiert. Man konnte bei Passivierung z. B. $\Delta\delta_2 = -10°$ und $\Delta\psi = 6°$ beobachten.

nichts wesentlich Neues bringen, sei hier nicht näher auf sie eingegangen. Wohl sollen die erörtert werden, die in saurer Lösung ausgeführt sind.

**Versuch I.**

Der gebrauchte Elektrolyt war eine 0·1 norm. $H_2SO_4$-, 0·3 norm. $Na_2SO_4$-Lösung, $p_H$ etwa 1·5.

Tabelle 3 zeigt die gemessenen Grössen und die entsprechenden optischen Konstanten für dieses weiche Elektrolytnickel in Luft. Die Übereinstimmung mit den DRUDEschen Zahlen ist befriedigend[1]). Zum Vergleich ist auch eine Messung an einem harten Elektrolytnickelspiegel angegeben. Der Unterschied zwischen diesen zwei Spiegeln ist deutlich, und zwar wird er wohl von dem Spannungszustand des harten Nickels hervorgerufen[2]).

Nach Einfüllung der sauren Lösung sind die Polarisator- und Analysatoränderung, und hiermit auch $\Delta\delta_2$ und $\Delta\psi$ gegenüber dem Luftzustand nicht so gross, wie man sie früher bei Eisen in alkalischer Lösung gefunden hat (vgl. hierzu Tabelle 3 und Fig. 9, die Punkte *a*). Dies liegt wohl an folgendem Umstand. Beim Eisen tritt die beim Eintauchen in die alkalische Lösung nachgewiesene Änderung der optischen Konstanten als besondere optische Wirkung des Lösungsmittels ein, da die im luftpassiven Zustand vorhandene Oxydhaut nur wenig geändert an der Oberfläche verbleibt. Beim Nickel wird dagegen die Oxydhaut in der sauren Lösung zum Teil weggelöst und, da die hierdurch bedingte optische Veränderung der Spiegelfläche das umgekehrte Vorzeichen hat wie die, die von der Lösung an sich hervorgerufen wird, so braucht bei dem Eintauchen des oxydierten Nickelspiegels in Säure eine merkliche Änderung der optischen Konstanten des Spiegels nicht einzutreten.

Um sicher zu sein, dass man den Spiegel passiviert hat, ehe er so stark korrodiert wurde, benutzte man in diesem Falle sofort eine hohe Stromdichte, und zwar im stationären Zustand von 13 bis 15 Milliamp./cm². Bei dieser Stromdichte tritt eine starke Gasentwicklung an dem Spiegel auf, und man muss deshalb während der Messung den Strom ausschalten. Alle Gasbläschen werden vor der Messung sorgfältig mit einem Glasstabe weggewischt[3]). Die gelegent-

[1]) W. MEIER (loc. cit.) gibt jedoch für Elektrolytnickel $n = 1{\cdot}58$ und $\varkappa = 3{\cdot}42$ an.
[2]) Dass ein derartiger Spannungszustand des Metalls die optischen Konstanten beeinflussen kann, zeigten O. LUMMER und K. SORGE (Ann. Phys. **31**, 325. 1910).
[3]) Die Punkte *L* sind während Stromdurchgang gemessen, und zwar unter starker $H_2$-Entwicklung. Die Einstellung wurde aber dadurch erschwert.

Tabelle 3.

Skalenablesung für die Polarisatorschwingung, wenn senkrecht zur Einfallsebene: 143° 10′. Skalenablesung bei gekreuztem Analysator: 350° 40′. Einfallswinkel $\Phi$: 60°. Phasenverzögerung $\delta_1$ des Glimmers: 79° 55′. Schwingungsrichtung des stärker gebrochenen Strahles im Glimmer, bezogen auf die Polarisatorskala: 172° 13′. Winkel $k$ zwischen Kompensatorschwingung und Einfallsebene: ÷ 60° 57′.

| | | Versuch I | | Hartes Elektrolytnickel in Luft |
|---|---|---|---|---|
| | | in Luft | nach Aktivierung (Zustand A, Fig. 9) | |
| Abgelesene Grössen | Kompensationsstellung des Polarisators | 104° 55′ | 103° 37′ | 100° 28′ |
| | Auslöschungsrichtung des Analysators | 33° 47′ | 33° 38′ | 37° 18′ |
| Abgeleitete Grössen | Winkel $p$ zwischen Polarisatorschwingung u. Einfallsebene | 51° 45′ | 50° 27′ | 47° 18′ |
| | Winkel $a$ zwisch. wiederhergest. planpolar. Schwingung u. Einfallsebene | ÷ 47° 3′ | ÷ 47° 12′ | ÷ 43° 22′ |
| | Winkel $\vartheta_1$ zwischen Polarisatorschwingung und Kompensatorschwingung | 112° 43′ | 111° 25′ | 108° 14′ |
| | Hilfswinkel $\vartheta_2$ | ÷ 59° 15′ | ÷ 59° 24′ | ÷ 60° 22′ |
| Endresultate | Phasenverzögerung $\delta_2$ bei der Reflexion | 127° 5′ | 130° 13′ | 137° 26′ |
| | Amplitudenschwächung $\psi$ | 32° 32′ | 32° 38′ | 28° 15′ |
| | Brechungskoeffizient $n$ in erster Annäherung | 1·40 | 1·46 | 2·15 |
| | Absorptionskoeffizient $\varkappa$ in erster Annäherung | 1·72 | 1·65 | 1·02 |
| | Anmerkung | Für Nickel nach DRUDE: $n = 1{\cdot}79$ $\varkappa = 1{\cdot}85$ | In Lösung: $\delta_2 = 127° 51′$ $\psi = 33° 42′$ | |

lich der Eisenversuche erwähnte Störung der Messungen im aktiven Zustand durch Verrosten, tritt in saurer Lösung beim Nickel nicht ein. Die Aktivierungs- und Passivierungsperioden betrugen nur $^1/_4$ Stunde, um den Spiegel nicht zu sehr zu verschlechtern.

Der Versuch begann mit einer kathodischen Polarisation; dabei trat eine deutliche Zunahme der $\delta_2$ und eine Abnahme der $\psi$ ein

Fig. 9. Nickel in 0·1 norm. $H_2SO_4$, 0·3 norm. $Na_2SO_4$. Im stationären Zustand $D = 13$ bis 15 Milliamp./cm². $A$—$A$ = Aktivierung. $A$—$B$ = Passivierung. $B$—$C$ = Aktivierung. $C$—$D$ = Passivierung. $D$—$E$ = Aktivierung. $E$—$G$ = Passivierung. $G$—$H$ = Aktivierung. $H$—$K$ = Passivierung.

($\Delta\delta_2 = 2°$, $\Delta\psi = -1°$). Schon nach 5 Minuten scheint das Verhalten der reflektierenden Fläche unveränderlich zu sein. Die Änderung kann durch eine weitere Entfernung eines Oxyds, oder auch durch eine

Wasserstoffaufnahme von der Oberfläche erklärt werden. Nach der Tabelle 3 ergibt sich wie früher für den Grundzustand $A$:

$$\text{aus Gleichung (6): } \frac{d\vartheta_2}{d\vartheta_1} = +\,0{\cdot}276,$$

$$\text{„ „ (7): } \Delta\delta_2 = \div\, 2{\cdot}18\ \Delta p,$$

$$\text{„ „ (8): } \Delta\psi = \div\, 0{\cdot}91\ \Delta a + 0{\cdot}28\ \Delta p.$$

In $A$ wurde umpolarisiert und nach 5 Minuten sind die Änderungen: $\Delta\delta_2 =$ etwa $\div\, 4^1/_2{}^\circ$ und $\Delta\psi = 2^1/_2{}^\circ$ (vgl. Fig. 9). Die Änderung entspricht den Resultaten, die für Eisen in alkalischer Lösung gefunden worden sind. Nach 15 Minuten ($B$) ist der Unterschied gegenüber dem Zustand $A$ noch grösser. Jetzt wird aktiviert ($B$—$C$). Die Einwirkung auf das optische Verhalten ist auch für Nickel umgekehrt wie die bei der Passivierung. Der ursprüngliche Zustand $A$ wird nicht nach 15 Minuten wieder hergestellt. Der Zustand $C$ ist von $A$ deutlich verschieden, und zwar kann auch dieser Unterschied, $\Delta\delta_2 =$ etwa $\div\, 1^1/_2{}^\circ$ und $\Delta\psi =$ etwa $1^\circ$, durch eine nicht reduzierte oder gelöste Oxydhaut verursacht sein, indem die Wasserstoffaufnahme der Oberfläche in beiden Fällen als gleich anzusehen ist, und sie deshalb die gleiche optische Wirkung zur Folge haben muss.

Eine Passivierung $C$—$D$ hat den erwarteten Verlauf. Die von der darauf folgenden Aktivierung hervorgebrachte Änderung $D$—$E$ ist jedoch viel kleiner als $B$—$C$. Wird jetzt wieder anodisch polarisiert, so beobachtet man merkwürdigerweise zuerst eine Änderung $E$—$F$ in demselben Sinne wie bei Aktivierung. Erst in $F$ tritt wieder die gewöhnliche Passivierungsänderung ein, die mit Vergrösserung der Schichtdicke in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Änderung $F$—$G$ ist erheblich. Die Ursache dieses unregelmässigen Verlaufs der Passivierungskurve ist in verschiedenen Nebenreaktionen bei der Passivierung zu suchen. Da diese Reaktionen sich erst bei $E$—$F$—$G$ optisch nachweisen lassen, also bei einer grösseren Schichtdicke, scheint die Schichtdicke unter anderem für diese Erscheinung verantwortlich zu sein[1]). Die Aktivierungskurve $G$—$H$ hat einen ähnlichen Verlauf wie $D$—$E$. Die Passivierungskurve $H$—$J$—$K$ bestätigt die frühere Kurve $E$—$F$—$G$, und hat auch ein deutliches Minimum.

[1]) Unterschied $A$—$G$: $\Delta\delta_2 =$ etwa $\div\, 10^\circ$. Man kann die Dicke der gebildeten Oxydschicht nach DRUDE annäherungsweise zu 50 bis 80 Å schätzen, unter der Annahme, dass das Nickeloxyd denselben Brechungsindex wie $Fe_2O_3$ hat (vgl. Anm. 1, S. 258).

Der Spiegel wurde jetzt herausgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol getrocknet. Man konnte an einzelnen Stellen schwache braungelbe Anlauffarben wahrnehmen (diese konnten auch in Lösung beobachtet werden). Der Spiegel hatte sich gut bewährt und zeigte nur winzige Korrosionsstellen.

Diese Versuche zeigen, dass auch in saurer Lösung ein unlösliches Oxyd an der Elektrode gebildet wird. Dieses Oxyd kann auch hier zur elektrochemischen Passivierung führen. Die Schicht ist gut optisch nachweisbar, wird bei alternierender Passivierung und Aktivierung immer dicker, und zuletzt auch diesmal makroskopisch beobachtbar. Da die Oxydschicht nicht entfernt wird, muss die Aktivierung darin bestehen, dass die schützende Haut an gewissen Stellen aufgelockert und abgesprengt, und hierdurch das unterliegende Metall freigelegt wird. Eine Passivierung schliesst die Poren wieder zu.

### Versuch II.

Nachdem wir bei den ersten Versuchen mit Nickel die Stromdichte so gross gewählt hatten, dass die Passivierung mit einer starken Sauerstoffentwicklung eintrat, und wir hierdurch leicht erhebliche optische Änderungen feststellen konnten, scheint es auch möglich zu sein, die Stromdichte so weit herabzusetzen, dass eine Passivierung ohne Sauerstoffentwicklung erfolgt, ohne dass man befürchten muss, es könnten einem die optischen Änderungen der Spiegelfläche entgehen. In der folgenden Versuchsreihe mit Nickel in einer sauren Lösung von derselben Zusammensetzung wie früher, wurde deshalb die Klemmenspannung so einreguliert, dass nach dem schnellen Abfall der Stromdichte—Zeitkurve die Stromdichte ungefähr 0·3 bis 0·4 Milliamp./cm² beträgt. Dieser Reststrom führte nicht zu merkbarer Gasentwicklung und es konnte unter Spannung gemessen werden.

Die optischen Messungen dieser Versuchsreihe schliessen sich genau an die der vorangehenden Versuchsreihe an. Der dort benutzte Spiegel wurde ohne Veränderungen der Messeinstellungen mit dem neuen Spiegel umgetauscht. Deshalb kann man diesmal die optischen Konstanten aus der Polarisator- und Analysatorstellung mit dem Zustand $A$ in Fig. 9 als Grundzustand mittels der auf S. 265 angegebenen Gleichungen (7) und (8) ausrechnen. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse der ersten Messungen finden sich in Tabelle 4.

Die optischen Konstanten des neuen weichen Nickelspiegels in Luft stimmen nach Tabelle 4 mit den früher gefundenen Werten

Tabelle 4.

| | | In Luft | In Lösung nach 5 Min. |
|---|---|---|---|
| Abgelesene Grössen | Kompensationsstellung des Polarisators | 103° 8′ | 104° 35′ |
| | Auslöschungsrichtung des Analysators | 34° 24′ | 32° 42′ |
| Endresultate | Phasenverzögerung $\delta_2$ bei der Reflexion | 131° 19′ | 128° 7′ |
| | Amplitudenschwächung $\psi$ | 31° 42′ | 33° 45′ |
| | Brechungskoeffizient $n$ in erster Annäherung | 1·64 | 1·34 |
| | Absorptionskoeffizient in erster Annäherung | 1·50 | 1·90 |

überein. Da $\delta_2$ jedoch hier etwas grösser ist, so deutet dies auf eine geringere Luftoxydation hin. Die Konstanten der Grenzfläche in der Lösung sind von den „Luftkonstanten" um denselben Betrag verschieden, wie das bei den Eisenversuchen gefunden wurde, da im Gegensatz zu dem vorigen Nickelversuch der optische Einfluss der Lösung durch die Auflösung der viel dünneren Oxydschicht nicht völlig kompensiert werden konnte. Nach 10 Minuten in der Lösung war der Zustand der reflektierenden Fläche etwas geändert ($\Delta\delta_2 = \div 50'$ und $\Delta\psi = 27'$). Da keine Oxydation eintreten konnte, muss diese Änderung in irgendeiner anderen Weise erklärt werden, z. B. durch eine Wasserstoffaufnahme in das Metallgitter. Eine solche Erklärung stimmt damit überein, dass die nachfolgende kathodische Polarisation (vgl. $A$ in Fig. 10) keine weitere Änderung hervorruft[1]).

Da die Stromdichte in diesem Versuch klein ist, ist es möglich, die Aktivierungs- und Passivierungsperiode bis auf $^1/_2$ Stunde zu erweitern (vgl. Fig. 10).

In dem aktiven wasserstoffgesättigten Zustand $A$ wird anodisch polarisiert. Man bemerkt sofort einen Strommstoss > 6 Milliamp./cm². Dieser sinkt nach wenigen Sekunden auf 1 Milliamp./cm². Nach 1 Minute ($B$) ist $D_A = 0{\cdot}5$ Milliamp./cm², und nach 5 Minuten ist ein konstanter Wert $D_A =$ etwa 0·35 Milliamp./cm² erreicht. Derselbe

[1]) Wenn unter Spannung und ohne Spannung gemessen wurde, lagen die Unterschiede innerhalb der Fehlergrenzen etwa 2′ bis 3′. Dies wurde auch hier während des Versuchs mehrmals in Passivierungs- und Aktivierungsperioden nachgeprüft.

Abfall der Stromdichte—Zeitkurve konnte bei allen Passivierungsvorgängen beobachtet werden. Die optischen Messungen wurden 1 Minute nach der Umpolarisierung angestellt, und da der schnelle Abfall der Stromdichte nach wenigen Sekunden eintritt, kann man

Fig. 10. Nickel in 0·1 norm. $H_2SO_4$, 0·3 norm. $Na_2SO_4$. Im stationären Zustand $D$ = 0·3 bis 0·4 Milliamp./$cm^2$. — $A$ = Aktivierung. $A$—$D$ = Passivierung. $D$—$F$ = Aktivierung. $F$—$J$ = Passivierung. $J$—$L$ = Aktivierung. $L$—$O$ = Passivierung. $O$—$Q$ = Aktivierung. $Q$—$R$ = Aktivierung mit $D_K$ = 10 Milliamp./$cm^2$. $R$—$T$ = Passivierung mit $D_A$ = 10 Milliamp./$cm^2$.

schliessen, dass der Spiegel im passiven Zustand war. Die während der Passivierung auftretenden optischen Veränderungen sind durch das Kurvenstück $A$—$B$—$C$—$D$ gegeben. Sie sind nicht unmittelbar gleich den in den früher behandelten Fällen. Auf eine rasche anfängliche Änderung in derselben Richtung wie früher bei Passivierung gefunden,

$A—B$, folgt merkwürdigerweise, obwohl der Spiegel immer passiv ist, eine erhebliche Änderung im entgegengesetzten Sinne, $B—C$. Erst dann tritt die Änderung der Polarisator- und Analysatorstellung ein, die früher für die Passivierung charakteristisch war ($C—D$).

Die Aktivierung ändert den Zustand der Spiegelfläche wie früher. Die Änderung $D—E$ ist jedoch klein und der Zustand wird schon nach 1 Minute kathodischer Beladung in $E$ konstant. Der Passivierungsvorgang $F—G—H—J$ entspricht dem früheren $A—B—C—D$[1]. Die folgende Aktivierung bewirkt nach 1 Minute die kleine Änderung $J—K$. Die 2stündige kathodische Polarisierung $K—L$ bringt auch in diesem Falle den Spiegel nicht in den ursprünglichen Zustand $A$ zurück, bewirkt aber eine sehr kleine Änderung, die wohl mit der Reduktion und Abnahme der Schichtdicke in Übereinstimmung gebracht werden muss. Die darauffolgende Passivierung bewirkt einen Verlauf $L—M—N—O$, der grundsätzlich mit dem der früheren Kurvenstücke $A—B—C—D$ und $F—G—H—J$ übereinstimmt, nur dass der Umkehrpunkt $N$ in diesem Falle später auftritt, was so offenbar eine Folge der vergrösserten Schichtdicke ist. Nach der Aktivierung $O—P—Q$ mit kleiner Stromdichte, 0·3 Milliamp./cm², wurde diese bis auf 10 Milliamp./cm² erhöht. Auch bei dieser starken Wasserstoffspülung $Q—R$ tritt keine Änderung ein. Eine Passivierung mit dieser Stromdichte bewirkt eine Änderung $R—S—T$, und zwar ist diese grösser als früher. Der Spiegel zeigte nach den Versuchen schwach gelbe Anlauffarben und war ziemlich gleichmässig angeäzt.

Auch in diesen Versuchen mit kleiner Stromdichte sind so deutliche Änderungen des optischen Verhaltens der Spiegelfläche bei Aktivierung und Passivierung in saurer Lösung nachgewiesen, die durch eine Oxydschicht erklärt werden können.

Auf die besonderen Eigentümlichkeiten, die die optischen Eigenschaften der Nickelspiegel bei Passivierung in saurer Lösung zeigen, soll noch im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

## VIII. Zur Frage der Passivität.

1. Es soll zum Schluss nicht auf alle die mannigfaltigen Theorien der Passivität näher eingegangen werden, eine Zusammenstellung

[1] Der Unterschied der beiden Analysatorkurven liegt wohl darin, dass an dem Spiegel in $A$ irgendeine Verunreinigung (Wasserstoff?), die hauptsächlich auf die relative Amplitudenschwächung eine Wirkung ausübt, vorhanden war. Es ist auch wohl denkbar, dass die Analysatorkurve $A—B—C—D$ ein Minimum zeigen würde, wenn man $B$ etwas früher festgestellt hätte.

findet man bei H. GERDING und A. KARSEN[1]), wohl aber sei die Theorie der Oxydhaut noch etwas näher erörtert. Es soll gezeigt werden, dass sie gegenüber anderen Auffassungen gewisse Vorteile hat, und dass sie auch Einzelheiten in dem beobachteten optischen Verhalten zu erklären vermag.

In der letzten Zeit sind eine Reihe von Untersuchungen erschienen, die sich entschieden zu der Auffassung bekennen, dass es sich bei der Passivität um eine Oxydhaut handelt, nachdem diese ursprünglich von FARADAY stammende Theorie früher ja namentlich von HABER und seinen Mitarbeitern vertreten worden war[2]). So hat U. R. EVANS[3]) die Oxydhaut isoliert und ihre physikalischen Eigenschaften studiert. C. BENEDICKS und P. SEDERHOLM[4]) schliessen aus gewissen Ätzerscheinungen, dass eine Oxydschicht an passivem Stahl vorhanden ist. Das Ergebnis der Arbeit von FREUNDLICH, PATSCHEKE und ZOCHER[5]) lässt sich durch die Oxydtheorie der Passivität besonders gut erklären. Dazu kommt, dass die Untersuchungen von E. S. HEDGES[6]) über die Periodizität bei Auflösung von passivierbaren Metallen, und insbesondere über die Temperaturabhängigkeit der Passivierung von Eisen in Salpetersäure gleichfalls entschieden zugunsten der Oxydtheorie sprechen; ebenso die Beobachtungen von R. S. LILLIE[7]) über die Aktivierungswelle an einem weichen Eisendraht in passivierender Salpetersäure.

Vor kurzem haben jedoch F. KRÜGER und E. NÄHRING röntgenographische Untersuchungen an Eisen-, Nickel- und Chrompulver, das teils in Salpetersäure und teils elektrochemisch in Kalilauge passiviert war, ausgeführt[8]), ohne Oxydlinien in dem Röntgendiagramm beobachten zu können, trotzdem sie nach ihrer Behauptung eine Oxydschichtdicke von 10 Å hätten wahrnehmen müssen. In vorliegender Untersuchung ist gezeigt, dass es sich um erheblich dickere Schichten handeln kann. Es ist jedoch fraglich, ob die röntgenographische Methode die angegebene Leistungsfähigkeit besitzt. Es handelt sich hier um dünne Schichten, und die Kristallitengrösse muss deshalb

[1]) H. GERDING und A. KARSEN, Z. Elektrochem. **31**, 135. 1925. Vgl. auch A. M. HASEBRINK, Z. Elektrochem. **34**, 819. 1928. [2]) Vgl. F. HABER und F. GOLDSCHMIDT, loc. cit. F. HABER und W. MAITLAND, loc. cit. P. KRASSA, loc. cit. [3]) U. R. EVANS, J. Chem. Soc. London 1927, 1021. [4]) C. BENEDICKS und P. SEDERHOLM, loc. cit. [5]) H. FREUNDLICH, G. PATSCHEKE und H. ZOCHER, loc. cit. [6]) E. S. HEDGES, J. Chem. Soc. London 1928, 969. [7]) R. S. LILLIE, J. Gener. Physiol. New York **7**, 473. 1925. [8]) F. KRÜGER und E. NÄHRING, Ann. Phys. **84**, 939. 1927.

sehr klein sein, und zwar besteht die Möglichkeit, dass der Durchmesser der Kristalliten noch kleiner als die Schichtdicke ist[1]). Zweitens können auch sehr wohl so starke Spannungen herrschen, dass das Oxydgitter stark verzerrt ist. Infolge dieser beiden Gründe sind scharfe Interferenzlinien nicht zu erwarten. Dazu kommt, dass eine ungleiche Hydratation auch zur Verwischung der Linien führen kann.

Es ist aber namentlich W. J. Müller, der auf Grund seiner Arbeiten eine blosse Oxydhauttheorie der Passivität nicht gelten lassen möchte[2]). Die Auffassung von W. J. Müller ist die folgende: Er zeigt vor allem, dass die anodische Passivierung ein Zeitphänomen ist. Der Abfall der Stromstärke wird durch eine Bedeckung einzelner Stellen der Elektrode mit einer Salzschicht erklärt, die sich bei der Auflösung des Metalls bildet. Er zeigt weiter, dass das Potential während der Bedeckung konstant bleibt. Die eigentliche Passivierung (chemische Passivität im Sinne Försters) tritt nur ein, wenn die Stromdichte infolge der Bedeckung an den unbedeckten Stellen sehr hoch geworden ist, so dass eine Änderung des Metalls selbst eintreten kann. Erst jetzt wird das Potential von dem geänderten, passiv gewordenen Metall bestimmt. Bei dem weiteren Stromdurchgang löst sich die Salzschicht wieder auf[3]), aber das Metall verbleibt passiv. Der Strom, der die passive Elektrodenoberfläche durchfliesst, ist nur ein Reststrom. Bei hohem Anodenpotential tritt jedoch Sauerstoffentwicklung oder Inlösunggehen des Metalls in hochwertiger Form ein. Diese Auffassung wird einmal durch eine mathematische Behandlung des Passivierungsvorgangs unterstützt, dann auch durch experimentelle Beobachtungen, von denen jedoch einzelne die ihnen zugeschriebene Beweiskraft nicht zu besitzen scheinen.

Sie steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen dieser Untersuchung. Die Auffassung von Müller würde notwendigerweise fordern, dass die optischen Eigenschaften des Metalls beim Aktivieren auf die ursprünglichen Werte des aktiven Metalls zurückkehren. Man könnte gewiss die beim Passivieren auftretenden Veränderungen ($A$—$B$ usw.) darauf zurückführen, dass sich die von ihm angegebene Salzschicht bildet, und dass nach dem Verschwinden dieser Salzschicht das passive Metall andere optische Eigenschaften hat. Aber beim

---

[1]) Es ist auch nicht ausgeschlossen, dass die dünne Oxydschicht amorph ist.

[2]) W. J. Müller, Z. Elektrochem. **34**, 571. 1928 und die dort zitierten Arbeiten.

[3]) E. S. Hedges (loc. cit.) hat übrigens das Auftreten von einer Schicht, die nachher wieder entfernt wurde, an den zu passivierenden Elektroden beobachtet.

Aktivieren ändert sich nach seiner Auffassung der Zustand des Metalls. Die optischen Eigenschaften müssten notwendigerweise wieder die des aktiven Metalls werden. Dies ist nach unserer Erfahrung nie der Fall. Sowohl beim Passivieren von Eisen und Nickel in alkalischer Lösung, wie von Nickel in saurer Lösung, tritt eine einsinnige Änderung der optischen Eigenschaften ein, die beim Aktivieren nur zum geringen Teil rückgängig gemacht wird. Wir haben oben schon auseinandergesetzt, dass sich dies, soweit wir sehen, nur mit Hilfe einer Oxydhaut erklären lässt. Sie bedeckt das Metall gleichmässig in passivem Zustand. Auch in aktivem bleibt sie bestehen, nur wird sie aufgelockert, so dass die Lösung unmittelbar auf das darunterliegende Metall einwirken kann. Bei einer nachfolgenden Passivierung können die entstandenen Risse und Poren von neuem durch schwerlösliches Oxyd geschlossen werden. Es ist dies bekanntlich eine Vorstellung, die schon früher von F. Haber und F. Goldschmidt vertreten[1], durch unsere Erfahrungen sehr schön gestützt wird.

2. Es sollen nun weiter die elektrochemischen Änderungen, die in der an irgendeiner passivierbaren Elektrode grenzenden Flüssigkeitsschicht bei Stromdurchgang auftreten, analysiert, und eine mehr ins Einzelne gehende allgemeine Vorstellung von dem Passivierungsmechanismus, d. h. von dem Zustandekommen der Oxydhaut, gegeben werden[2], die zunächst nicht nur die Ergebnisse dieser Untersuchung zu erklären vermag, sondern auch qualitativ zu keinem Widerspruch zu dem von W. J. Müller besonders klar nachgewiesenen Zusammenhang zwischen Passivierungszeit, Anfangsstromdichte und Passivierungsflüssigkeit führt.

Wir betrachten zuerst z. B. Eisen in einer 1 norm. $H_2SO_4$-Lösung, und verallgemeinern dann die dabei gewonnenen Folgerungen.

In der an die Elektrode grenzenden Flüssigkeitsschicht sind $SO_4''$, $OH'$- und $H^{\cdot}$-Ionen, sowie $H_2O$-Dipole vorhanden. Bei ano-

[1]) F. Haber und F. Goldschmidt, loc. cit. Die elektrochemischen Folgerungen aus dieser Vorstellung über den aktiven und passiven Zustand, insbesondere in alkalischer Lösung, sind in dieser Arbeit näher diskutiert worden. Vgl. dazu auch P. Krassa, loc. cit.

[2]) Hinsichtlich des Zustandekommens der Oxydhaut, insbesondere an Eisen in alkalischer Lösung, haben Haber und seine Mitarbeiter schon vor 20 Jahren den Mechanismus besprochen. Vgl. z. B. P. Krassa, Diss. S. 45. Karlsruhe 1909. Eine Theorie der Oxydhautbildung hat übrigens auch E. S. Hedges (loc. cit.) entwickelt. Seine Vorstellung steht jedoch nicht in Übereinstimmung mit unseren experimentellen Erfahrungen.

dischem Stromdurchgang mit geringer Stromdichte sind genügend $SO_4''$-Ionen und $H_2O$-Dipole anwesend, um das Metall als hydratisierte $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen in Lösung zu bringen. Es tritt keine Passivierung ein. Wenn keine Entladung von Anionen stattfindet, d. h., wenn der Stromtransport durch die Elektrodenoberfläche nur von $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen besorgt wird[1], kann sich der Gehalt an $H^{\cdot}$-Ionen und $OH'$-Ionen in der Grenzschicht nur infolge des elektrolytischen Stromtransportes verändern, da $H^{\cdot}$- und $OH'$-Ionen bei der Dissoziation des Wassers nur in gleicher Konzentration entstehen können. $H^{\cdot}$-Ionen wandern aber bei dem Stromdurchgang aus der Grenzschicht heraus, und $OH'$-Ionen wandern hinein, und so wird das $p_H$ immer grösser. Es tritt zuletzt ein stationärer Zustand ein, in welchem die Grenzschicht eine von den Versuchsbedingungen, wie z. B. von dem Anodenpotential, Zusammensetzung der Lösung, Diffusionsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$-Ionen usw., abhängige Zusammensetzung hat. Bei einer genügend hohen Stromdichte und hiermit zusammenhängendem Anodenpotential werden die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen, sowie das $p_H$ in der Grenzschicht so gross, dass das Ionenprodukt irgendeines hydratisierten Oxyds, z. B. Ferro-Ferrihydroxyd, grösser als das Löslichkeitsprodukt wird, so dass sich dieses Oxyd ausscheiden kann. Die Elektrode kann an gewissen Stellen von diesem Oxyd bedeckt werden, was eine Erhöhung der Stromdichte an den nicht bedeckten zur Folge hat. Diese erhöhte Stromdichte bewirkt nach Obigem eine noch schnellere Oxydschichtbildung. Zuletzt ist die ganze Elektrode bedeckt[2].

Da die meisten hydrophilen Oxyde in alkalischer Lösung negativ geladen sind[3], erscheint es nicht ausgeschlossen, dass dieses Oxyd

[1] Das Gleichgewicht zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen wird von dem Anodenpotential bestimmt. Vgl. hierzu F. FÖRSTER, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl., S. 208 bis 218. 1922.

[2] Der erwähnte Bedeckungsprozess ist mit dem von W. J. MÜLLER skizzierten vergleichbar. Es ist auch möglich, dass diese hydratisierte Oxydschicht eine Leitfähigkeit besitzt, die mit der Grössenordnung der Leitfähigkeit des hydratisierten Salzes übereinstimmt. Eine quantitative Übereinstimmung mit der MÜLLERschen Zahlenangabe ist so möglich.

[3] Man kann den Einwand machen, dass die kataphoretischen Erscheinungen nicht in starken Elektrolytlösungen auftreten. In unserem Falle muss aber jedenfalls die Oxydschicht eine Ladung haben; denn in der Anodenschicht ist ein Überschuss an Anionen vorhanden, und die Ladung muss hierdurch infolge ihrer Adsorption negativ sein. In der Kathodenschicht muss dagegen die Ladung infolge des Überschusses an Kationen positiv sein.

infolge der Kataphorese an die Elektrode nach Massgabe der Feldstärke angelagert wird; es haftet somit auf der Unterlage und da hierdurch der Spannungsabfall in der Übergangsschicht Elektrode—Lösung noch stärker vergrössert werden kann, wird es zu einer zusammenhängenden Haut verkittet. Jetzt sind solche Bedingungen vorhanden, dass das Anodenpotential stark ansteigen kann, und es besteht so die Möglichkeit für eine Peroxydbildung, d. h. für die Umwandlung des ausgeschiedenen niedrigeren Oxyds in ein höheres. Nach Erreichung dieses neuen Zustands muss das Metall als völlig passiv betrachtet werden. Das Ruhepotential würde jetzt das des Peroxyds sein. Der Potentialsprung Elektrode—Lösung genügt, um die $H^{\cdot}$-Ionen fernzuhalten, so dass das Oxyd nicht wieder gelöst werden kann; man kann also sagen, dass die Oxydschicht in dieser Weise stabilisiert wird.

Ist die Stromdichte von vornherein nicht gross genug, so wird umgekehrt keine hinreichend hohe $OH'$-Konzentration in der Grenzschicht erreicht; es bildet sich kein Oxyd und es tritt demgemäss keine Passivierung ein.

Der Reststrom durch die Grenzschicht kann in der folgenden Weise aufrecht erhalten werden: Da das ausgefällte Oxyd hydratisiert ist, und es deshalb eine elektrolytische Leitfähigkeit besitzt, können $Fe^{\cdots}$- und auch zum Teil $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen aus dem Metall in die Schicht transportiert werden. Diese werden aber sofort als Oxyd unter Verbrauch von $OH'$-Ionen ausgefällt. Dieser Verbrauch in den innersten Schichten kann sehr wohl grösser als die Nachlieferung an $OH'$-Ionen von der Lösung sein. Gleichzeitig wandern $H^{\cdot}$-Ionen aus, d. h. die $H_2O$-Moleküle in der Schicht müssen allmählich verbraucht werden, und infolgedessen wird das Oxyd immer mehr dehydratisiert. Hierdurch nimmt der Schichtwiderstand zu. Die Stromdichte wird herabgesetzt und immer weniger Eisenionen gehen aus dem Metall in die Schicht hinein. Die Zunahme der Schichtdicke muss infolgedessen auch allmählich abnehmen. Wenn alles Wasser in der Schicht verbraucht ist, so tritt die metallische Leitfähigkeit des Oxyds in Kraft, und die elektrochemischen Reaktionen, d. h. der Austausch von Ladungen, müssen von jetzt an an der Grenze Oxydschicht—Lösung stattfinden. Wenn alles Oxyd nach Massgabe des Anodenpotentials oxydiert ist, und die Oxydanode als unlösbar betrachtet werden kann, so muss der Reststrom auf eine minimale Grösse sinken. Dieser Reststrom kommt durch Oxydation vom herandiffundierenden Katolyt zustande.

Es ist dann klar, dass auch das optische Verhalten der passivierten Oberfläche von jetzt an bei weiterem Stromdurchgang unverändert bleibt.

Ist die beim Passivieren benutzte Spannung hoch, und daher die Stromdichte gross, so findet die Bildung der Oxydhaut schneller statt. Die $SO_4''$-Ionen und $OH'$-Ionen können aber nach Erreichung des passiven Zustands an der Elektrodenoberfläche ausgeschieden werden, indem das Ausscheidungspotential des Sauerstoffs erreicht wird. Es ergibt sich dann nach den Formeln:

$$SO_4 + H_2O \rightarrow SO_4'' + 2H^{\cdot} + O, \qquad (1)$$

$$2OH \rightarrow H^{\cdot} + OH' + O, \qquad (2)$$

dass $H^{\cdot}$-Ionen hierdurch gebildet werden können. Es ist aber überaus wahrscheinlich, dass die Grenzschicht auch hier sich auf ein grosses $p_H$ einstellen wird, da bei dieser Feldstärke die gebildeten $H^{\cdot}$-Ionen sofort auswandern werden[1]). Da atomarer Sauerstoff jetzt vorhanden ist, besteht die Möglichkeit, dass dieser reaktionsfähige Sauerstoff eine Oxydbildung direkt in dem Gitter bewirken kann. Dieses Oxyd muss als völlig dehydratisiert und infolgedessen als dichter und weniger reaktionsfähig betrachtet werden, als das im ersten Falle betrachtete. Streng genommen, hätte man zwischen den beiden Oxyden zu unterscheiden, aber da dies mit der optischen Methode nicht möglich ist, wird vorläufig darauf verzichtet. Aber auch bei dieser hohen Stromdichte muss ein Endzustand erreicht werden, in welchem das optische Verhalten der Oberfläche unverändert bleibt. Denn da dieser Sauerstoff an der Grenzfläche Oxyd—Lösung entstanden ist, und so leicht von der Lösung weggeführt wird, gelangt bei steigender Dicke und Dehydratation der Haut immer weniger Sauerstoff in das Metallgitter, weil die Diffusion von $O$-Atomen und $O_2$-Molekülen durch die dichte Oxydschicht um so mehr erschwert wird, je dicker und mehr dehydratisiert diese Schicht ist.

Die Übertragung dieser Betrachtungen auf andere Metalle und Elektrolyte lässt sich ohne Einschränkungen unmittelbar ausführen; denn offenbar werden in wässerigen Lösungen die $H^{\cdot}$-Ionen und $OH'$-Ionen den grössten Einfluss auf die Bildung der Oxydhaut ausüben[2]).

[1]) Jedenfalls tritt erfahrungsgemäss auch bei $O_2$-Entwicklung Passivierung einer Elektrode ein. Versuch I mit Nickel zeigt, dass hierdurch auch Oxydbildung auftritt. [2]) In organischen Lösungsmitteln tritt Passivierung nur ein, wo sich Sauerstoff bilden kann (vgl. H. Eggert, Z. Elektrochem. 33, 94. 1924); dies spricht übrigens auch entschieden zugunsten der Oxydhauttheorie.

Man sieht nach obiger Auffassung, dass sowohl das Metall selbst, wie der Elektrolyt, die Stromdichte und die Zeit eine Einwirkung auf den Passivierungsvorgang haben. Das Metall selbst bestimmt z. B. die Zusammensetzung (Wertigkeitsstufe) und das Löslichkeitsprodukt des hydratisierten Oxyds. Je grösser das $p_H$ des Elektrolyten ist, desto kleiner braucht die Stromdichte und der hiermit verknüpfte Spannungsabfall zu sein, um in einer gewissen Zeit die nötige Menge $H^{\cdot}$-Ionen aus der Grenzschicht zu entfernen, damit das Löslichkeitsprodukt überschritten und damit das an der Oberfläche gebildete Oxyd nicht wieder aufgelöst werden kann. Wenn der Konzentrationsunterschied der $H^{\cdot}$-Ionen der Schicht und der Lösung gross ist, muss auch der Spannungsabfall hoch sein, damit die Zurückdiffusion von $H^{\cdot}$-Ionen verhindert wird. In saurer Lösung werden sehr kleine Stromdichten nicht den Diffusionsausgleich überwinden, und Oxydbildung und damit verknüpfte Passivierung wird überhaupt nicht eintreten können. Nach der entwickelten Vorstellung versteht man auch eine Temperaturabhängigkeit des Passivierungsvorgangs, die z. B. E. S. Hedges nachgewiesen hat[1]), indem unter anderem die Löslichkeitsprodukte und die Diffusionskonstanten mit der Temperatur variieren.

Anionen, die eine Oxydbildung verhindern oder bei der Entladung zur Absprengung oder Auflösung eines Peroxyds führen, z. B. $Cl'$-Ionen[2]), werden entsprechend der Erfahrung eine Passivierung verhindern. Bei Metallen, deren hochwertige Oxyde in Wasser oder Alkali löslich sind, z. B. Mangan und Chrom, ist obige Vorstellung auch haltbar. Bei niedrigeren Anodenpotentialen bildet sich eine unlösliche Oxydhaut, die ein Inlösunggehen des Metalls verhindert. Dieses Oxyd wird bei einem gewissen Anodenpotential bis auf das höherwertige, wasserlösliche Oxyd oxydiert, und dieses geht dann mit theoretischer Stromausbeute in Lösung. Wird das Anodenpotential wieder herabgesetzt, so tritt Passivierung sofort wieder ein, weil sich das unlösliche niedrigwertige Oxyd bildet. Auch bei Eisen in stark alkalischer Lösung kann in entsprechender Weise die Auflösung der Anode unter Ferratbildung eintreten[3]).

---

[1]) E. S. Hedges, loc. cit. Vgl. auch W. J. Müller und O. Löwy, Monatsh. Chem. 51, 1025. 1929. [2]) Die hydratisierte Oxydhaut lässt die $Cl'$-Ionen, sowie andere Halogenionen durch (vgl. U. R. Evans, loc. cit.) und diese Ionen bewirken dann zwischen der Metalloberfläche und der Oxydschicht eine Auflösung des Metalls. [3]) Vgl. z. B. hierzu P. Krassa, loc. cit.

Wird eine solche passive Elektrode, die mit einer zusammenhängenden Oxydschicht bedeckt ist, und die z. B. ihren konstanten Zustand erreicht hat, kathodisch polarisiert, auch mit sehr kleiner Stromdichte, so wird das Metall erfahrungsgemäss sofort aktiviert. Dies ist leicht verständlich, wenn, wie oben geschildert, der passive Zustand vorher durch das Anodenpotential stabilisiert war, es können jetzt $H^{\cdot}$-Ionen herantreten und an gewissen Stellen eine Auflockerung oder eine Auflösung bewirken. Ist die Stromdichte höher, so wird an diesen Stellen Wasserstoffentwicklung eintreten[1]), aber es tritt nach den optischen Messungen keine völlige Entfernung von Oxyd ein. Die Ursache hiervon ist früher erörtert worden (siehe S. 260).

3. Es bleibt nun hier noch übrig zu untersuchen, ob obige Vorstellungen im einzelnen die Ergebnisse unserer Messungen erklären können.

Die meisten der beschriebenen Passivierungskurven zeigen tatsächlich, dass die optischen Eigenschaften der Oberflächen beim Passivieren einem konstanten Wert zustreben. Die Änderung beim Aktivieren wurde hauptsächlich durch eine Wasserstoffaufnahme in das Oxyd erklärt.

Das in Laugen gebildete Oxyd wird nach Versuch II mit Eisen zum Teil von dem sauren Elektrolyten gelöst (vgl. S. 253 bis 254). Bei anodischer Polarisierung konnte die Schicht in saurer Lösung vollständig gelöst werden. Dass die Säure allein nicht gleich die ganze Oxydhaut zu entfernen vermag, liegt wohl daran, dass die äussersten Schichten stärker aufgelockert und hydratisiert, und deshalb auch leichter löslich sind als die inneren. Da das hydrophile Eisenoxyd in sauren Lösungen eine positive Ladung hat, so ist es wohl denkbar, dass es beim anodischen Polarisieren bei kleiner Stromdichte von der Oberfläche abgestossen, und schliesslich von ihr entfernt wird[2]). Bei einer höheren Stromdichte aber können die $Fe^{\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen, sowie das $p_H$ derartig steigen, dass aufs Neue eine Oxydschicht entsteht[3]). Die Auflösung der Nickeloxydschichten in Säure erfolgt aber wahrscheinlicherweise wegen ihrer Schwerlöslichkeit

[1]) Ist die Stromdichte sehr gross, so kann auch eine Erhöhung des $p_H$ der Kathodenschicht infolge Verarmung an $H^{\cdot}$-Ionen auftreten. [2]) Das Oxyd braucht nicht gelöst zu werden, sondern kann vielmehr nur in kolloider Form oder als Häutchen abgestossen werden. Es besteht dann die Möglichkeit für eine mechanische Entfernung des Oxyds, z. B. durch eine Gasspülung. [3]) Vgl. Anm. 1, S. 254.

langsamer. Auch hier kann aber die Schicht bei kathodischer Polarisierung an einigen Stellen sich auflösen oder platzen, was zu einer Aktivierung führt. Wenn die Schichtdicke relativ klein ist, zeigt die Kurve *B—C* in Fig. 9, dass die Auflösung doch beträchtlich ist, viel stärker, als die bei grösserer Schichtdicke auftretende optisch nachweisbare Wasserstoffsättigung und Auflösung *D—E* oder *G—H*. Dies kann dadurch erklärt werden, dass das Oxyd zu Anfang in *B* nicht merkbar dehydratisiert und deshalb leichter löslich ist, oder dass es auch diesmal negativ geladen war und abgestossen wurde.

Zwei Punkte bedürfen noch der Erklärung. Einmal weshalb erfolgt die optische Veränderung der Schicht bei abwechselnder Passivierung und Aktivierung immer stärker in derselben Richtung? Zweitens wie sind die charakteristischen Eigentümlichkeiten der Passivierungskurven beim Nickel in saurer Lösung (*E—F—G* und *H—J—K* in Fig. 9, *A—B—C—D* usw. in Fig. 10) zu deuten?

Diese Erscheinungen erklären sich leicht, wenn man das kataphoretische Verhalten der Oxydhaut bei der Umpolarisierung mitberücksichtigt.

Eine andauernde Passivierung bedingt, wie oben (S. 274 und 275) geschildert wurde, einen konstanten Endwert der optischen Eigenschaften. Wenn man aber die Passivierung durch eine Aktivierung unterbricht, so muss man mit folgender Reihe von Änderungen rechnen. Im passiven Zustand war die Metallelektrode positiv geladen, die festanliegende Oxydhaut wegen dem Überschuss an $OH'$-Ionen oder auch an anderen Anionen in der Grenzschicht und infolge von deren Adsorption negativ geladen. Durch das Aktivieren wird die Metallelektrode negativ und die zunächst noch negative Oxydhaut wird von der Elektrode abgestossen und dadurch aufgelockert. Sie würde in diesem Zustand durch Auflösung oder Zerteilung in kleinere kolloide Teilchen völlig zerstört werden, wenn sie sich nicht in der sauer gewordenen Lösung der Kathodenschicht infolge Austausch der adsorbierten Anionen gegen Kationen positiv umlüde, und nun wieder an die negative Elektrode fest angelagert würde. So bleibt stets ein Rest von Oxydhaut erhalten. Das umgekehrte Spiel tritt ein, wenn man von neuem passiviert. Die jetzt positiv gewordene Elektrode stösst die zunächst noch positive Oxydschicht ab. Die so bedingte optische Änderung in der Schicht äussert sich wohl in den Stücken *A—B*, *F—G* usw. in den Passivierungskurven in Fig. 10. In diesem lockeren Zustand wird die Haut von der Flüssigkeitsseite aus zum

Teil gelöst, Stück *B—C*, *G—H* usw. in derselben Figur[1]). Wie aber oben S. 267 erwähnt ist, sinkt im Gebiet der Passivierung die Stromdichte nach wenigen Sekunden auf etwa 1 Milliamp./cm². Man kann daraus schliessen, das die Elektrode schon vor der optischen Messung in *B*, *G* usw. passiv war; d. h. es muss sich auch während der Auflockerungsperiode sofort eine dünne passivierende Schicht dicht an der Elektrode bilden, die auch während der Auflösungsperiode bestehen bleibt. —Wie dick die zur Passivierung erforderliche Oxydhaut ist, muss auch in dieser Untersuchung dahingestellt bleiben. — Nach der Auflösungsperiode wird die ganze Oxydhaut aber in der alkalisch gewordenen Lösung der Anodenschicht von $OH'$-Ionen und anderen Anionen wieder negativ, somit fest an die Elektrode angepresst und verstärkt sich auf Grund der auf S. 272 bis 274 geschilderten Vorgänge, wie es Stück *C—D*, *H—J* usw. in Fig. 10 zeigt.

So wird es verständlich, dass bei abwechselnder Passivierung und Aktivierung die Schicht so viel dicker wird, als bei der blossen Passivierung, bei der die während der Aktivierung auftretende Auflockerung fehlt[2]).

Dass in alkalischer Lösung die eben besprochenen Eigentümlichkeiten, die in saurer Lösung bei kleiner Stromdichte besonders deutlich sind, fehlen, liegt wohl daran, dass die Vorgänge dort zu schnell verlaufen. Diese Annahme ist nicht willkürlich, denn in alkalischer Lösung dürfte die Ausfällung des Metalls als Oxyd rascher erfolgen und die Kathodenschicht wird weniger sauer, die positive Ladung entsprechend kleiner[3]).

---

[1]) In Fig. 9 kann man bei hoher Stromdichte nur die Abnahme dieser Schichtdicke wahrnehmen, und zwar nur, wenn die Schichtdicke ziemlich gross geworden ist.

[2]) F. Haber und F. Goldschmidt (loc. cit., S. 66) haben schon darauf hingewiesen, dass beim Formieren der Bleiplatten nach Planté, sich ein ähnliches Dickerwerden der Schicht bei wiederholtem anodischen Polarisieren zeigt. Ferner stehen die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Resultaten der Untersuchungen von A. Günther-Schulze über elektrolytische Ventile, z. B. an Aluminium und Tantal. Mit Wechselstrom erreicht er in verschiedenen Elektrolyten sichtbare Oxydschichten. Vgl. z. B. Ann. Phys. **65**, 223. 1921 und die dort zitierten Arbeiten.

[3]) Die oben erwähnten kataphoretischen Erscheinungen sind natürlich auch für Elektroden mit völlig dehydratisierter Oxydhaut weniger ausgeprägt. — Der Einwand, dass der Spannungsabfall zu klein ist, um eine kataphoretische Wanderung hervorzubringen, scheint mir nicht entscheidend zu sein. Diese Erscheinungen spielen sich alle dicht an der Elektrode ab, und in einer Schicht in der der Ohmsche Widerstand viel grösser als in der Lösung ist. Es sei nur daran erinnert, dass man schon vielfach mit dem Einfluss der Kataphorese bei Elektrolyse in Lösungen

Dies alles spricht meines Erachtens stark dafür, dass man auf Grund der Oxydhauttheorie sowohl die optischen Erscheinungen, wie das sonstige Verhalten passivierter Metalle erklären kann.

## IX. Zusammenfassung.

1. Es wurde der Polarisationszustand des von Eisen- und Nickelspiegeln reflektierten Lichts untersucht, wenn diese Spiegel in geeigneten Elektrolytlösungen passiviert und aktiviert wurden.

2. Beim Passivieren von Eisen und Nickel in alkalischer Lösung und von Nickel in saurer Lösung änderten sich die optischen Eigenschaften, und zwar die relative Phasenverzögerung $\delta_2$ und die relative Amplitudenschwächung $\psi$ im gleichen Sinne wie an Eisenspiegeln, die nicht mit Sauerstoff in Berührung gekommen waren und die man aus dem Vakuum in Luft überführte.

3. Beim Passivieren von Eisen und Nickel in alkalischer Lösung streben die optischen Eigenschaften einem charakteristischen Grenzwert zu.

4. Beim Aktivieren verändern sich die optischen Eigenschaften zunächst im entgegengesetzten Sinne wie beim Passivieren, aber es wird nie, auch bei langdauerndem Aktivieren, die optischen Eigenschaften des Anfangszustands erreicht.

5. Bei wiederholtem, abwechselndem Passivieren und Aktivieren streben die optischen Veränderungen viel höhere Werte an, als bei blossem andauerndem Passivieren, unter sonst gleichen Bedingungen.

6. Die unter 2 bis 5 angeführten Ergebnisse lassen sich unserer Meinung nach nicht anders deuten, als dass eine Oxydschicht beim Passivieren entsteht. Im passiven Zustand bedeckt sie das Metall lückenlos, während sie im aktiven Zustand zwar noch vorhanden, aber aufgelockert und porös ist.

7. Es wurde eine Oxydhauttheorie der Passivierung entwickelt, wobei neben den besonderen elektrochemischen Verhältnissen in der Grenzschicht, namentlich die vom $p_H$ abhängige elektrische Auf-

---

mit erheblicher Elektrolytkonzentration gerechnet hat, z. B. bei der elektrolytischen Metallausscheidung in Gegenwart von Kolloiden (vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 1020 bis 1025. 1922), sowie bei der Chloratelektrolyse unter Zusatz von Chromsäure (vgl. E. MÜLLER, Z. Elektrochem. **7**, 398. 1901. **8**, 909. 1902) und bei der Ausscheidung von Chrom aus wässerigen Chromsäurelösungen (vgl. E. MÜLLER und J. STSCHERBAKOW, Z. Elektrochem. **35**, 222. 1929 und die dort zitierten früheren Arbeiten).

ladung der Oxydhaut berücksichtigt wurde, und deren kataphoretische Bewegung während des Stromdurchganges.

8. Es liessen sich Folgerungen aus dieser Theorie auch im einzelnen an dem optischen Verhalten von Nickelspiegeln in saurer Lösung bei kleiner wie bei hoher Stromdichte bestätigen. Deren Verhalten war in manchen Einzelheiten von den in alkalischer Lösung beobachteten verschieden.

---

Zum Schluss möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Gastfreundschaft, die mir bei meinem Aufenthalt im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie zuteil geworden ist. Herrn Geheimrat Haber bin ich für Interesse und Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet. Auch Herrn Prof. H. Freundlich, in dessen Abteilung ich arbeitete, sowie Herrn Priv.-Doz. H. Zocher möchte ich an dieser Stelle für die Anregung, sowie für das rege Interesse und die Hilfe bei der Durchführung und bei der Niederschrift dieser Arbeit herzlichst danken.

---

# Benetzungswärmen von Pulvern mit Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe und Adsorptionswärmen in Lösungen[1].

## (Wärmeeffekte bei Bildung disperser Systeme. II.)[2]

Von

P. Rehbinder und Fr. L. Krajuschkina.

(Eingegangen am 10. 6. 29.)

Es sind die Benetzungs- bzw. Adsorptionswärmen von Pulvern in Lösungen grenzflächenaktiver Stoffe (in Wasser und in Hexan) gemessen. Für hydrophile Pulver nimmt die Benetzungswärme mit der Polarität (der Dielektrizitätskonstante) der benetzenden reinen Flüssigkeit zu, für hydrophobe Pulver aber ab; letzteres bedeutet, dass die Flotationswärmen positiv sind. Die Adsorptionswärme ist am kleinsten bei der Adsorption aus dem Lösungsmittel, welches die grösste Benetzungswärme gibt, was theoretisch begründet ist. Ferner wurde die Abhängigkeit der differentiellen bzw. integralen Adsorptionswärme von der Konzentration erörtert.

Die Beeinflussung der Benetzung durch gelöste Stoffe bietet ein grosses Interesse, ist aber bis jetzt noch nicht quantitativ untersucht worden. Einer von uns[3]) hat früher gezeigt, dass grenzflächenaktive („flotaktive") Beimengungen sogar in sehr kleinen Konzentrationen den absoluten Wert der „Benetzbarkeit" (so nennen wir die Grösse $B=\cos\Theta$, wo $\Theta$ der Randwinkel zwischen der festen Wand und der Trennungsfläche zweier unmischbaren Flüssigkeiten — z. B. Wasser und Hexan) stets stark vermindern. Dabei schien es interessant, den Einfluss grenzflächenaktiver Stoffe auf die Benetzungswärmen zu messen, d. h. die Adsorptionswärmen in Lösungen zu bestimmen[4]). Für die Berechnung der differentiellen Adsorptionswärme $Q$ aus experimentellen Daten für die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung ($\sigma$) der Lösung von der Temperatur ($T$) hat P. Rehbinder die thermodynamische Formel abgeleitet:

---

[1]) Vorgetragen im Institut für Physik und Biophysik am 29. November 1928. Vorläufige Mitteilung ist bereits (in russischer Sprache) veröffentlicht worden: Rehbinder und Krajuschkina, Benetzungs- und Adsorptionswärme in Lösungen (J. angew. Physik **6**, II, 123. 1929), Moskau (russ.) (eingegangen am 21. März 1929).
[2]) I. Teil siehe P. Rehbinder, Physikal. Ztschr. **27**, 825. 1926. [3]) P. Rehbinder, Vorträge auf dem VI. Physiker-Kongress, Moskau, 28. August 1928. S. 28—31.
[4]) Vgl. Kruyt und v. d. Spek, Kolloid-Ztschr. **24**, 152. 1919. Bachmann und Brieger, Kolloid-Ztschr. **36**, 142. 1925. J. Traube, Metall u. Erz **1**. 1928. Rehbinder und Krajuschkina, J. angew. Physik (russ.) **6** (2) 131. 1929.

$$Q = R\,T\;\frac{G - T\,\dfrac{\partial G}{\partial T}}{G}\ \text{cal/Mol ads.}^{1)} \qquad (1)$$

wo $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ die Grenzflächenaktivität an der betrachtenden Grenzfläche darstellt[2]). Die hier mitgeteilten Messungsergebnisse bilden die Fortsetzung dieser Untersuchungen über die Wärme der Bildung von Adsorptionsschichten in Lösungen[3]).

### Messungen und Ergebnisse.

Die Messungen[4]) wurden in einem als Mikrocalorimeter eingerichteten nichtversilberten Weinhold-Gefäss ausgeführt. Der (möglichst gleichmässige) Temperaturgang wurde mit Hilfe eines in $^1/_{100}{}^\circ$ geteilten calorimetrischen Thermometers (auch mit einem guten Beckmann-Thermometer mit kleinem Wasserwert) bestimmt; die Ablesungen (mit einem Ablesemikroskop) wurden stets bis 0·001° vorgenommen und zwar jede 0·5 bis 1 Minute, unter gleichmässigem Rühren. Nach der Vorperiode wurde eine bestimmte Menge Pulvers in die Flüssigkeit im Calorimeter eingeführt[5]) und dann die Nachperiode gemessen (diesem entsprach der Temperatursprung $\Delta_0 t$ bzw. die Benetzungswärme $q(0)$ cal/g). Jetzt wurde mittels einer bereits im Calorimeter befindlichen Pipette $C$ mit gekrümmter Spitze 0·3 bis 0·2 cm³ verdünnter Lösung eines grenzflächenaktiven Stoffes zu der gleichmässig gerührten Pulversuspension in reinem Lösungsmittel zugegossen[6]); diesem entsprach der Sprung $\Delta_1 t$ und der Adsorptionswärmeeffekt $\Delta H(c_1) = q(c_1) - q(0)$, dann folgte ein zweiter Zusatz des grenzflächenaktiven Stoffes ($\Delta_2 t$ mit $\Delta H(c_2) = q(c_2) - q(c_1)$ usw.

1) Rehbinder, Physikal. Ztschr. **27**, 825. 1926. Z. physikal. Chem. **111**, 463. 1924. 2) Z. physikal. Chem. **111**, 463. 1924. 3) Bezeichnen wir die Benetzungswärme eines Pulvers durch reine Flüssigkeit als Bildungswärme einer instabilen Suspension, so müssen wir den Wärmeeffekt beim Hinzufügen eines grenzflächenaktiven Stoffes zu dem System als Wärme der Stabilisierung der Suspension, d. h. der Bildung eines Adsorptionshäutchens an jedem Pulverteilchen betrachten. Über Stabilisierung von Suspensionen durch grenzflächenaktive Stoffe siehe P. Rehbinder, V. Mendelejeff-Kongress, S. 62. 1928 (erscheint demnächst im Druck). 4) Diese sind seit dem Frühling 1928 im Institut für Physik und Biophysik und in meinem Laboratorium im Industriell-Pädagogischen Institut Moskau ausgeführt worden (P. R.). 5) Z. B. beim Zerdrücken einer Ampulle mit Pulver. 6) Dabei können in vielen Fällen die oft sehr kleinen negativen Verdünnungswärmen vernachlässigt werden; ungeachtet dessen haben wir die entsprechende ($\Delta H$ vergrössernde) Korrektur immer durch Nebenmessungen bestimmt; entsprechende Daten sind in einer weiteren Arbeit von Fr. Lipetz und Fr. Rimskaja behandelt worden.

Früher haben wir versucht, anstatt der differentiellen Effekte die $q(c)$-Werte direkt zu messen, d. h. bei Einführung einer neuen Pulverprobe in jede der verschiedenen Lösungen; da aber bei kleinem $c$, $q(c) - q(0)$ in bezug auf $q(0)$ sehr klein ist und häufig innerhalb der bei $q(0)$-Bestimmung entstehenden Fehlergrenzen ($\sim 10\%$) liegt (siehe Tabelle 1, 2 und 3), so muss man in diesen Fällen die differentiellen Effekte $\Delta H = q(c) - q(0)$ usw. bestimmen[1]). Nur bei grossen Konzentrationen kann man durch eine direkte $q(c)$-Bestimmung die Adsorptionswärme beurteilen.

Einige weiter angeführte typische Messungsergebnisse (siehe Tabelle 1, 2 und 3) zeigen, dass die Adsorptionswärme

$$Q' = \frac{\Delta H}{\Delta c} = \frac{q(c_2) - q(c_1)}{c_2 - c_1}$$

mit wachsender Konzentration $c$ immer schnell bis zu Null abfällt und dass sie bei kleinem $c$ offenbar ein Maximum besitzen kann. Weiter bedeutet $c$ die anfängliche Konzentration des grenzflächenaktiven Stoffes vor seiner Adsorption durch das Pulver. Um aber alles auf

Tabelle 1[2]). Wärmeeffekte bei Adsorption von $i$-Amylalkohol aus $H_2O$-Lösungen an Kohle. 3·000 g Kohle + 30·0 cm³ Wasser. Konzentration der Zusatzlösung von $i - C_5H_{11}OH$ $c_1 = 0{\cdot}185$ Mol/Liter.

| $C \cdot 10^3$ Mol/Liter | $\Delta C \cdot 10^3$ Mol/Liter | reine aschen- bzw. elektrolytfreie nach DUBININ[3]) hergestellte Kohle, $\Delta_0 t = 0{\cdot}171^0$ (entspricht der Benetzungswärme). | | | Blutkohle Kahlbaum, gepulv. $\Delta_0 t = 0{\cdot}300$ (entspricht der Benetzungswärme). | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Vers.-Serie I in Grad | Vers.-Serie II in Grad | Vers.-Serie I in Grad | Vers.-Serie II in Grad | Vers.-Serie III in Grad |
| 1·07 | 2·13 | $\Delta_1 t =$ | 0·023 | 0·018 | 0·023 | 0·033 | 0·024 |
| 3·20 | 2·15 | $\Delta_2 t =$ | 0·011 | 0·019 | 0·050 | 0·025 | 0·069 |
| 4·89 | 1·23 | $\Delta_3 t =$ | 0·011 | 0·010 | 0·037 | 0·054 | 0·035 |
| 6·51 | 2·00 | $\Delta_4 t =$ | 0·009 | 0·006 | 0·013 | 0·016 | 0·013 |
| 8·53 | 2·03 | $\Delta_5 t =$ | — | — | 0·020 | 0·003 | 0·020 |
| 10·12 | 1·16 | $\Delta_6 t =$ | 0·005 | 0·001 | 0·004 | 0·002 | 0·003 |
| 11·7 | 2·00 | $\Delta_7 t =$ | — | — | — | 0·000 | — |
| 13·7 | 2·00 | $\Delta_8 t =$ | — | — | — | — | — |

[1]) Vgl. auch KRUYT und v. D. SPEK, loc. cit. [2]) Alle Pulver sind bei 150° sorgfältig getrocknet und wenn nötig geglüht. [3]) M. DUBININ, Z. physikal. Chem. (A) **140**, 81. 1929. J. Russ. Phys.-Chem. Ges. Chem. Teil **60**, 859. 1928. Herrn Dr. M. DUBININ und Herrn Prof. S. WOSNESSENSKI sprechen wir für die Überlassung von Reagentien unseren herzlichsten Dank aus.

Tabelle 2. **Wärmeeffekte bei Adsorption von $n$-Buttersäure an $SiO_2$-Pulver** (aus Silikagel, Hydrophil).

| Adsorption aus $H_2O$-Lösung. Zusatzlösung $C_1 = 0·492$ Mol/L. 2·467 g $SiO_2$ + 29·5 g. $H_2O$. Benetzungswärme $q(0) =$ **9·10** cal/g. ($\Delta_0 t = 0·640^0$) | | | | Adsorption aus Lösungen in $n$-Hexan Zusatzlösung $C_1 = 0·492$ Mol/L. 3·345 g $SiO_2$ + 19·1 g Hexan. Benetzungswärme $q(0) =$ **4·41** cal/g. ($\Delta_0 t = 0·960^0$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C·10^3$ Mol/L. | $\Delta C·10^3$ | $\Delta t$ in Grad | $Q' = \frac{\Delta H}{\Delta C}$ $\frac{\text{cal}}{\text{Mol/L.}}$ pro g Pulver | $C·10^3$ | $\Delta C·10^3$ | $\Delta t$ in Grad | $Q' = \frac{\Delta H}{\Delta C}$ |
| 2·45 | 4·9 | 0·005 | — | 2·27 | 4·53 | 0·043 | 44 |
| 7·40 | 4·9 | 0·000 | 0·0 | 7·01 | 4·95 | 0·020 | 19 |
| 12·0 | 5·2 | 0·000 | 0·0 | 15·5 | 4·20 | 0·020 | 19 |
| (Effekte fast unmessbar klein) | | | | 19·9 | 4·60 | 0·011 | 11 |
| | | | | 24·0 | 3·50 | 0·002 | 2·9 |

Tabelle 3[1]). **Wärmeeffekte bei Adsorption von $n$-Buttersäure durch reine Kohle $D$** (hydrophob!)

| Adsorption aus $H_2O$-Lösungen. Zusatzlösung $C_1 = 0·492$ Mol/Liter. 1·990 g Kohle + 19·0 g $H_2O$. Benetzungswärme $q(0) =$ **5·90** cal/g. ($\Delta_0 t = 0·481°$) | | | | Adsorption aus Lösungen in $n$-Hexan. Zusatzlösung $C_1 = 0·492$ Mol/Liter. 2·003 g Kohle + 13·2 g Hexan. Benetzungswärme $q(0) =$ **16·0** cal/g. $\Delta_0 t = 2·66°$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C·10^3$ | $\Delta C·10^3$ | $\Delta t$ in Grad | $Q' = \frac{\Delta H}{\Delta C}$ | $C·10^3$ | $\Delta C·10^3$ | $\Delta t$ in Grad | $Q' = \frac{\Delta H}{\Delta C}$ |
| 3·44 | 6·88 | 0·076 | 136 | 5·47 | 3·65 | 0·036 | 59 |
| 13·4 | 13·0 | 0·092 | 89 | 10·8 | 7·00 | 0·024 | 27 |
| 23·1 | 6·30 | 0·036 | 71 | 18·5 | 8·40 | 0·040 | 29 |
| 29·6 | 6·80 | 0·035 | 66 | 26·0 | 6·60 | 0·005 | 4·7 |
| 35·6 | 5·20 | 0·00 | 0 | 32·5 | 6·50 | 0·006 | 4·8 |
| | | | | 39·8 | 8·00 | 0·000 | 0 |

[1]) Wir haben auch einige Farbstoffe untersucht; für Kristallviolett erhielten wir z. B. bei Adsorption aus wässeriger Lösung auf Kohle: 3·000 g Blutkohle + 30·0 cm³ $H_2O$.

| $C·10^4$ in Prozent Gleichgewichtskonzentration) | 2·9 | 8·6 | 13·0 | 17·3 | 22·6 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta C$ | 5·8 | 5·6 | 3·2 | 5·4 | 5·3 |
| $\Delta t$ | $\Delta_1 t = 0·004°$ | $\Delta_2 t = 0·008°$ | $\Delta_3 t = 0·001°$ | $\Delta_4 t = 0·002°$ | $\Delta_5 t = 0·000°$ |

Diese kleinen Zahlenwerte ($< 0·010°$) könnten für sich allein nicht den Effekt $\Delta H > 0$ beweisen, wenn wir nicht gleichzeitig viel grössere $\Delta H$-Werte für Amyl-

die Gleichgewichtskonzentration des adsorbierten Stoffes in der Lösung umzurechnen, muss die Adsorptionsisotherme dieses Stoffes (bei gegebenem Pulver) bestimmt werden[1]).

### Einfluss der Natur des Pulvers und der Flüssigkeit auf die Benetzungs- bzw. Adsorptionswärme.

Die eben angeführten Zahlenwerte (Tabelle 2 und 3) zeigen, dass die Benetzungswärme hydrophober Pulver (negative Benetzbarkeit $B = \cos\Theta < 0$) z. B. Kohle, bei unpolaren Flüssigkeiten wie Hexan, Benzol die grösste ist, die der hydrophilen Pulver ($B > 0$), z. B. $SiO_2$ — jedoch bei polaren Flüssigkeiten (Wasser); dies lässt sich durch unsere Ansichten über Polaritätsunterschiede leicht erklären[2]): die Grenzflächenenergie $\varepsilon$ wie auch $\sigma$ an der Grenze: hydrophobe Pulver-Flüssigkeit ist bei Kohlenwasserstoffen (Hexan) kleiner[3]) als bei Wasser; deshalb wird die Energieabnahme $-\Delta\varepsilon \cdot s_0 = q(0)$ bei Benetzung mit Hexan grösser. Für hydrophile Pulver aber ist $\sigma_{P/F}$, wie auch der Polaritätsunterschied bei $H_2O$ viel kleiner, d. h. $q(0)_{H_2O}$ muss grösser werden; so haben wir z. B. gefunden[4]):

Kohle $D + H_2O$, $q(0) = \mathbf{5{\cdot}9}$ cal/g; Kohle $D$ + Hexan, $q(0) = \mathbf{16{\cdot}0}$ cal/g;
$q_D$ (Hexan) : $q_D$ (Wasser) = 2·7.
Kohle $R$[5]) + $H_2O$, $q(0) = \mathbf{11{\cdot}3}$ cal/g; Kohle $R$ + Hexan, $q(0) = \mathbf{34{\cdot}8}$ cal/g;
$q_R$ (Hexan) : $q_R$ (Wasser) = 3·1.
$SiO_2$ + Wasser, $q(0) = \mathbf{9{\cdot}10}$ cal/g; $SiO_2$ + Hexan, $q(0) = \mathbf{4{\cdot}41}$ cal/g.

W. Tarassoff[6]) hat theoretisch gezeigt, dass die Benetzungswärme mit der Dielektrizitätskonstante der benetzenden Flüssigkeit zunehmen muss, was er an Gurwitschs Daten mit Floridin (hydrophil) bestätigt hat. Jetzt sehen wir aber, dass man für hydrophobe Pulver (Kohle) eine Umkehr der Reihe für Benetzungswärmen haben muss, d. h. die Benetzungswärme muss jetzt (bei $B < 0$) mit zu-

---

alkohol und Buttersäure (wie $\Delta t$ = 0·020° bis 0·090°) erhalten hätten. Kruyt und v. d. Spek (loc. cit.) haben für Kristallviolett auf mit Wasser benetzter Kohle auch positive differentielle $\Delta H$-Effekte gefunden.

[1]) Zu dem Zweck sind von uns parallele direkte Adsorptionsmessungen ausgeführt worden. [2]) P. Rehbinder und L. Krajuschkina, Benetzungs- und Adsorptionswärme in Lösungen (J. angew. Physik **6** (2), 123. 1929. [3]) P. Rehbinder, Z. physikal. Chem. **129**, 163. 1927. Biochem. Ztschr. **187**, 19. 1927. [4]) Kohle $D$ = dieselbe wie in Tabelle 3. Kohle $R$ = nach Dubinin mit $HNO^3$ gereinigte Blutkohle. [5]) Nach Daten von Fr. Lipetz u. Fr. Rimskaja. [6]) W. Tarassoff, Physikal. Ztschr. **25**, 369. 1924. Siehe auch Gaudechon, C. r. **157**, 209. 1913.

nehmender Dielektrizitätskonstante (Polarität) der Flüssigkeit abnehmen[1].

Die notwendige Bedingung für die Flotation ist $B < 0$ (hydrophobe Pulver werden durch eine obere wenig polare Flüssigkeit (2) aus dem Wasser (1) ausflotiert; demnach ist die Flotationswärme $q_{21} = q_2(0) - q_1(0)$ für flotierende Pulver (Erze, Kohle) im allgemeinen $> 0$, für hydrophile aber $< 0$.

Weiter haben wir gezeigt, dass die Adsorptionswärme eines grenzflächenaktiven Stoffes, wie auch die Adsorption selbst[2]) für hydrophile Pulver ($SiO_2$) aus Hexan für hydrophobe aber (Kohle) aus wässerigen Lösungen die grösste ist (siehe Tabelle 2 und 3); d. h. ein grenzflächenaktiver Stoff wird hauptsächlich an der Grenze mit dem grössten Polaritätsunterschied[3]) adsorbiert.

Konzentrationsabhängigkeit. Ist $q(c)$ die Benetzungswärme mit einer Lösung von der Konzentration $c$, so definieren wir die integrale Adsorptionswärme $H(c)$ wie folgt:

$$q(c) - q(0) = H(c) \text{ in cal/g Adsorbens.} \tag{2}$$

Dabei ist die differentielle Adsorptionswärme:

$$Q = \frac{1}{s_0} \frac{\partial H}{\partial \Gamma} \tag{3}$$

wo $s_0$ (cm²/g) die spezifische Pulveroberfläche, $\Gamma$ (Mol/cm²) die Adsorption sind. Wir haben:

$$q(c) = q(0) + s_0 \int_0^{c(\Gamma)} Q \, d\Gamma \, . \tag{4}$$

Aus der allgemeinen Rehbinderschen Formel (1) erhalten wir $Q$, $H$ und $q(c)$ in Abhängigkeit von $c$ oder von $\Gamma$; nehmen wir dazu die Langmuirsche Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{c}{c + a},$$

so finden wir:

$$Q = \frac{a Q_0 + Q_\infty c}{c + a}. \tag{5}$$

---

[1]) Einige Autoren, z. B. Gurwitsch (Kolloid-Ztschr. **32**, 80. 1923) finden aber, dass für alle Pulver $q(0)$ bei Wasser grösser ist, was augenscheinlich nicht den Tatsachen entspricht. Nach Gaudechon (loc. cit.) ist auch für Kohle $q_{\text{Wasser}} > q_{\text{Hexan}}$.

[2]) Vgl. Berl und Wachendorff, Kolloid-Ztschr. **36**, 36. 1925.

[3]) Rehbinder, Adsorbierbarkeit und Dielektrizitätskonstante (Z. physikal. Chem. **129**, 163. 1927). Diese allgemeine Betrachtung stellt natürlich nur ein grobes Schema dar; seine Verfeinerung aber ist in einigen Fällen leicht ausführbar.

Man sieht, dass in diesem Falle $Q$ mit $c$ stets abnehmen muss (von dem Anfangswert $Q_0$ bei $c=0$ bis zu $Q_\infty = -RT^2 \frac{\partial \ln \Gamma_\infty}{\partial T}$; Integrieren wir (5), so finden wir für die reversible integrale Adsorptionswärme:

$$H(c) = \frac{\Gamma_\infty \cdot s_0}{2}\left[Q_0 + \frac{Q_\infty c^2 - Q_0 a^2}{(c+a)^2}\right], \tag{6}$$

d. h. $H$ wächst mit $c$ von $H=0$ (bei $c=0$) und strebt einem Werte $H_\infty = \Gamma_\infty \cdot s_0 \frac{Q_0 + Q_\infty}{2}$ zu ($\Gamma_\infty$ ist die Adsorptionsgrenze). Da aber gewöhnlich $\frac{\partial \Gamma_\infty}{\partial T} \sim 0$ und $Q_\infty = 0$ ist, so ist[1]):

$$Q = \frac{Q_0 a}{c+a}; \text{ und } H = H_\infty\left(1 - \frac{1}{(\alpha c + 1)^2}\right), \tag{7}$$

wo

$$H_\infty = \frac{\Gamma_\infty \cdot s_0}{2} Q_0, \quad \alpha = \frac{1}{a}\,^{2)}.$$

Das hier angeführte Material ist jedoch zu einer quantitativen Beurteilung der $Q(c)$- bzw. $H(c)$-Abhängigkeit noch nicht ausreichend. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Zum Schluss sprechen wir Herrn Prof. Dr. P. Lasareff für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit unseren besten Dank aus.

[1]) Ist jedoch die Langmuirsche Gleichung unanwendbar, z. B. im Falle von Adsorptionsisothermen mit Inflexionspunkt (stark aktive Stoffe usw.), so sieht man aus (1), dass $Q(c)$ bei kleinem $c$ ein Maximum haben kann (Rehbinder, Physikal. Ztschr. **27**, 825. 1926).

[2]) Bei kleinem $c$ geht (1) in $Q = \frac{1}{\Gamma}\left(\Delta\sigma - T\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial T}\right) = \frac{H}{\Gamma \cdot S_0}$ über, und man kann jetzt $Q$ als integrale Wärme pro Mol adsorbierten Stoffes betrachten (H. Cassel, Physikal. Ztschr. **26**, 862. 1925. **28**, 152. 1927). Siehe auch Rehbinder, loc. cit.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik.
März 1928 bis Januar 1929.

# Die Bestimmung der an der Grenze fest/flüssig während der Kristallisation unterkühlter Schmelzen herrschenden Temperatur.

Von

**Herbert Pollatschek.**

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 5. 29.)

Vorliegende Arbeit gibt eine Methode zur Bestimmung der an der Grenze fest/flüssig während der Kristallisation unterkühlter Schmelzen herrschenden Temperatur. Die Versuche zeigten, dass im Gegensatz zu der Annahme G. Tammanns die Temperatur des Schmelzpunktes der Substanz an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase beim Auskristallisieren nicht erreicht wird.

## Theoretischer Teil.

In einer unterkühlten Schmelze, die sich in einem einseitig zugeschmolzenen, durch ein Wasserbad temperierten Rohr befindet, schreitet die durch einen Keim hervorgerufene Kristallisation bei gleichbleibender Badtemperatur mit konstanter Geschwindigkeit vorwärts. Man misst letztere gewöhnlich in Millimeter/Minuten, und nennt sie „lineare Kristallisationsgeschwindigkeit" (K.G.). Ihre Abhängigkeit von der Badtemperatur wurde an zahlreichen Substanzen untersucht, und zwar am eingehendsten von G. Tammann und seinen Schülern[1]). Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in dem Buche „Kristallisieren und Schmelzen"[2]) zusammengefasst. Stellt man die K.G. in Abhängigkeit von dem Grade der Unterkühlung graphisch dar, so erhält man für alle Substanzen, die eine maximale K.G. über 4 mm/Minuten haben, eine Kurve von der Form der Fig. 1. Die Kurven der einzelnen Substanzen unterscheiden sich nur durch die Höhe der maximalen K.G. und durch ein verschieden grosses Temperaturintervall. G. Tammann nahm an, dass an der Grenze der festen und flüssigen Phase unabhängig von dem

Fig. 1.

[1]) G. Tammann, Z. physikal. Chem. **23**, 326. 1897. **24**, 152. 1897. **25**, 441. 1898. **26**, 307. 1898. **27**, 585. 1898. **28**, 96. 1899. **29**, 51. 1899. **81**, 184. 1912.

[2]) J. A. Barth, Leipzig 1903.

Grade der Unterkühlung bis zum Punkt $C$, d. h. bis zum Absinken der K.G. vom maximalen Wert stets die Temperatur des Schmelzpunktes der betreffenden Substanz herrscht. Diese Hypothese erscheint schon deshalb fragwürdig, weil im Temperaturbereich konstanter K.G. an der Phasengrenze in der Zeiteinheit überall die gleiche Wärmeentwicklung stattfindet, während der Wärmeabfluss mit sinkender Badtemperatur ständig zunimmt. F. W. KÜSTER[1]) bestritt bereits die Theorie, doch gelang es ihm nicht, G. TAMMANN zu überzeugen. In neuerer Zeit versuchte R. NACKEN[2]) die Frage experimentell zu klären und glaubte aus seinen Versuchen folgern zu können, dass die Temperatur an der Phasengrenze sich nicht wesentlich von der des Bades unterscheidet.

Zur Entscheidung der vorliegenden Streitfrage sollte der Versuch gemacht werden, die Grenztemperatur durch direkte thermoelektrische Messungen zu erfassen. Bringt man in das mit Schmelze gefüllte Rohr ein feines Thermoelement und impft an einer Seite an, so wandert die Phasengrenze über die Lötstelle hinüber. Dabei zeigt das Thermoelement einen schnellen Anstieg und Abfall der Temperatur an. Das Maximum ist nun natürlich keineswegs die wahre Grenztemperatur, da infolge der Dicke der Lötstelle eine Mittelung über Tausende von Molekülschichten erfolgt. Aus dem experimentell ermittelten Anstieg und Abfall kann man aber hoffen, die gesuchte Temperatur extrapolieren zu können, insbesondere wenn man äusserst feine Thermoelemente verwendet, die, abgesehen von der allerdichtesten Nähe der Grenze, den Temperaturverlauf richtig anzeigen werden.

Diesem rein empirischen Vorgehen ist aber ein anderes vorzuziehen, das ich der Anregung von R. BECKER verdanke. Es besteht darin, dass man zunächst aus der Theorie der Wärmeleitung das Gesetz herleitet, nach welchem Anstieg und Abfall der Temperatur erfolgen müssen. Die Extrapolation erfolgt dann auf Grund dieses Gesetzes mit grösster Sicherheit.

Zur Herleitung der zu erwartenden Gesetzmässigkeit betrachten wir ein mit Schmelze gefülltes Rohr, vom Radius $r$, in dem die Substanz mit der Geschwindigkeit $v$ auskristallisiert. Als Phase 1 sei die feste, als Phase 2 die flüssige bezeichnet. Es werde zuerst an einer beliebigen Stelle $x$ des Rohres (Fig. 2) zur Zeit $t$ ein Stückchen von

[1]) F. W. KÜSTER, Z. physikal. Chem. **25**, 480. 1898. **27**, 222. 1898.
[2]) R. NACKEN, Neues Jahrb. f. Mineral. Geol. usw. **2**, 133. 1915.

der Schichtdicke $dx$ ins Auge gefasst. Der Wärmeinhalt dieser Schicht ändert sich erstens durch Wärmeleitung nach der Längsrichtung des Rohres und zweitens durch seitliche Wärmeabgabe an das Bad. Wenn wir mit $\lambda$ den Wärmeleitungskoeffizienten und mit $u = u(x, t)$ die Temperatur, bezogen auf die Badtemperatur als Nullpunkt bezeichnen, so würde sekundlich die Wärmemenge $\pi r^2 dx \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ zugeführt, falls durch die Seitenwände keine Wärme entweichen könnte. Diejenige Wärmemenge, die sekundlich pro Quadratzentimeter Rohroberfläche beim Temperaturunterschied von 1° von der Substanz ins Bad übergeht, sei $h$ genannt. Machen wir die einfachste und in ähnlichen

Fig. 2.

Fällen bewährte Annahme, dass diese Wärmemenge proportional $u$ sei, so wird aus der betrachteten Schicht sekundlich die Wärmemenge $2\pi r dx u h$ durch die Wand weggeführt. Die Differenz der zugeführten und weggeführten Wärme $\pi r^2 dx \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\pi r dx u h$ dient zur Erwärmung der Substanz in der Schicht $dx$. Ist $c$ die spezifische Wärme, $\varrho$ das spez. Gewicht der Substanz, und bedeutet $t$ die Zeit, so erwärmt sich die Schicht sekundlich um $\pi r^2 dx \varrho c \frac{\partial u}{\partial t}$. Es besteht also die Gleichung:

$$\pi r^2 \varrho c \frac{\partial u}{\partial t} = \pi r^2 \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - 2\pi r u h, \tag{1}$$

oder

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_x = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)_t - \eta^2 u, \tag{2}$$

wenn

$$a^2 = \frac{\lambda}{c\varrho} \quad \text{(3a)} \qquad \text{und} \qquad \eta^2 = \frac{2h}{rc\varrho}. \quad \text{(3b)}$$

Wir bezeichnen nun mit $\xi$ den Abstand von der Phasengrenze, welche sich mit der konstanten Geschwindigkeit $v$ in der Richtung des positiven $x$ verschiebt. Offenbar ist dann, da $vt$ die Lage der Grenzfläche zur Zeit angibt:

$$\xi = x - vt. \tag{4}$$

Aus der experimentell beobachteten zeitlichen Konstanz von $v$ muss man folgern, dass wir einen stationären Zustand vor uns haben derart, dass die Temperatur $u$ im Abstand $\xi$ von der Grenze einen von der Zeit unabhängigen Wert hat, also eine Funktion von $\xi$ allein ist. Dann ist:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\xi = \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_t \cdot v + \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_x = 0$$

und weiterhin $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_t$ und $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}$,

so dass in Gleichung (2) $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_x$ zu ersetzen ist durch:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_x = -v\frac{du}{d\xi},$$

damit wird aus Gleichung (2):

$$-v\frac{du}{d\xi} = a^2\frac{d^2 u}{d\xi^2} - \eta^2 u. \tag{5}$$

Zur Lösung dieser homogenen Differentialgleichung ersten Grades setzt man

$$u = ce^{\alpha\xi} \tag{6}$$

ein. Dann folgt:

$$\alpha^2 + \frac{v}{a^2}\alpha - \frac{\eta^2}{a^2} = 0. \tag{7}$$

Diese Gleichung hat zwei Lösungen:

$$\alpha_1 = -\frac{v}{2a^2} + \sqrt{\frac{v^2}{4a^4} + \frac{\eta^2}{a^2}}, \tag{8a}$$

$$\alpha_2 = -\frac{v}{2a^2} - \sqrt{\frac{v^2}{4a^4} + \frac{\eta^2}{a^2}}. \tag{8b}$$

Die allgemeine Lösung von (5) lautet somit:

$$u = C_1 e^{\alpha_1\xi} + C_2 e^{\alpha_2\xi}$$

mit den beiden Integrationskonstanten $C_1$ und $C_2$. Nun muss bei unserer Anordnung $u$ für sehr grosse $\xi$ sowohl auf der positiven wie auf der negativen Seite von der Phasengrenze ($\xi = 0$) verschwinden. Da $\alpha_1$ positiv und $\alpha_2$ negativ ist, muss also in der festen Phase (negative $\xi$, Index 1) $C_2 = 0$ sein und in der flüssigen Phase $C_1 = 0$. Beide Zweige müssen für $\xi = 0$ stetig ineinander übergehen in die Temperatur $u_0$ der Phasengrenze. Damit erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{in der festen Phase } (\xi \text{ negativ}) & u = u_0 e^{\alpha_1\xi} \\ \text{in der flüssigen Phase } (\xi \text{ positiv}) & u = u_0 e^{\alpha_2\xi}. \end{array}\right\} \tag{9}$$

Die Grösse $a$ bestimmt die Steilheit der Temperatur-Entfernungs- bzw. Zeitkurve in jedem Augenblick (Fig. 3). Der linke flacher ansteigende Ast bezieht sich auf den festen ($a_1$), der andere auf den flüssigen Zustand ($a_2$). Die äusserste Spitze, die wir, wie schon erwähnt, durch thermoelektrische Messungen nie erhalten, muss uns die Temperatur an der Grenze geben. Nun ist es aber experimentell gar nicht erforderlich, diese Spitze zu erreichen. Aus der theoretischen Überlegung geht deutlich hervor, dass, solange sich die Lötstelle des Thermoelements noch weit genug von der Grenze entfernt befindet, das Temperaturgefälle noch so gering ist, dass der gemessene Wert die wirklich dort herrschende Temperatur anzeigt. Erst wenn die Grenze der Lötstelle sich sehr nähert, wird der experimentell ermittelte Wert unsicher, da dann $\frac{du}{d\xi}$ gross ist. Da aber nach Gleichung (6) ein einfacher Zusammenhang zwischen $u$ und $\xi$ besteht, so können wir leicht ermitteln, wann die praktisch gefundenen Werte von den theoretischen abweichen und so genau zur wahren Grenztemperatur extrapolieren. Registrieren wir nämlich an einer beliebigen Stelle des Rohres den Temperaturzeitverlauf und stellen ihn so graphisch dar, dass wir auf der Abszisse die Zeit und auf der Ordinate die zugehörigen Logarithmen der Temperatur auftragen, so müssen die ermittelten Werte für den flüssigen bzw. festen Zustand [nach Gleichung (6)] jeweils so lange auf einer Geraden liegen, so lange die experimentell ermittelten Werte mit den tatsächlichen Temperaturen übereinstimmen. Verlängern wir die beiden geraden Kurvenstücke von dem Punkte an, wo die Abweichungen beginnen, so gibt uns der Schnittpunkt den wahren Wert der Grenztemperatur.

Fig. 3.

Bisher war von der an der Phasengrenze entwickelten Schmelzwärme noch gar nicht die Rede. Diese dient jetzt zur Bestimmung der Grenzflächentemperatur $u_0$ mit Hilfe der Überlegung, dass die

in der Grenze entwickelte Wärme durch das Temperaturgefälle nach beiden Seiten fortgeschafft werden muss. Bedeutet $Q$ die Schmelzwärme pro Gramm Salol, so ist $Qv\varrho dt$ die in der Zeit $dt$ entwickelte Wärme

$$\left[\left(\lambda_1 \frac{\partial u_1}{\partial \xi}\right)_{\xi=0} - \left(\lambda_2 \frac{\partial u_2}{\partial \xi}\right)_{\xi=0}\right]$$

die abgeleitete Wärme, also unter der Voraussetzung, dass $\lambda_1$ und $\lambda_2$ nicht merklich verschieden sind:

$$v\varrho Q = \lambda u_0 (\alpha_1 - \alpha_2), \tag{10}$$

also nach Gleichung (8a) und 8b):

$$u_0 = Q \frac{v\varrho a^2}{\lambda \sqrt{v^2 + 4 a^2 \eta^2}}, \tag{11}$$

oder wegen der Bedeutung von $a^2$ und mit der Abkürzung $2a\eta = \omega$

$$u_0 = \frac{Q}{c} \cdot \frac{v}{\sqrt{v_2 + \omega_2}}, \tag{12}$$

wofür man nach (8a) und (8b) auch schreiben kann:

$$u_0 = \frac{Q}{c} \frac{\alpha_2 + \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}, \tag{12a}$$

($\alpha_2$ ist eine negative, $\alpha_1$ eine — absolut kleinere — positive Zahl).

Die Gleichung (12a) liefert eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung von $u_0$ und damit eine wertvolle Kontrolle für unsere theoretischen Überlegungen: Schmelzwärme $Q$ und spezifische Wärme $c$ sind aus calorischen Messungen zu entnehmen, die Zahlen $\alpha_1$ und $\alpha_2$ aus der Neigung der bereits erwähnten Geraden, die man bei der Darstellung von $\log u$ als Funktion von $\xi$

$$\log u_1 = \log u_0 + \alpha_1 \xi$$
$$\log u_2 = \log u_0 + \alpha_2 \xi$$

erhält.

Bei der Ableitung von Gleichung (12a) war angenommen, dass die spezifische Wärme $c$ in der festen Phase und der Schmelze übereinstimmt. Nimmt man verschiedene Werte $c_1$ und $c_2$ in den beiden Phasen dafür an, so hat man die Rechnung mit entsprechend verschiedenen Werten für $a^2$ und $\eta^2$ zu beiden Seiten der Grenzfläche durchzuführen. Statt (12a) erhält man dann die etwas allgemeinere Gleichung:

$$u_0 = Q \cdot \frac{\alpha_2 + \alpha_1}{\alpha_2 \cdot c_2 - \alpha_1 c_1}. \tag{12b}$$

## Experimenteller Teil.

Für unsere Versuche wurde Salol verwandt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Trocknen im Vakuumexsiccator zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 41·6°. Es wurde Salol gewählt, weil es sich stark unterkühlen lässt, ohne dass spontane Keimbildung auftritt, und weil seine K.G. in einem für unsere Beobachtungen günstigen Messbereich liegt.

Zuerst wurde die K.G. in Abhängigkeit von der Temperatur des Bades gemessen, um zu sehen, ob wir die anfangs beschriebene Kurvenform erhalten. Das mit Schmelze gefüllte, einseitig zugeschmolzene Rohr von 1 mm Wandstärke und 7·5 mm lichter Weite wurde in ein Bad von grosser Wärmekapazität gebracht. Es wurde dann 10 Minuten gewartet, bis die Schmelze die Temperatur des Bades angenommen hatte. Diese Zeit wurde empirisch dadurch ermittelt, dass ein Thermoelement mit der einen Lötstelle in die Schmelze und der anderen in das Bad gebracht wurde, und gewartet wurde, bis kein Thermostrom mehr floss. Es zeigte sich, dass 10 Minuten zum Temperaturausgleich vollkommen ausreichten. Dann wurde die Schmelze mit einem kleinen Kristall, der an einem ausgezogenen Glasstab angeschmolzen war, geimpft. Das Fortschreiten der Kristallisation wurde durch ein vertikal verschiebbares Mikroskop beobachtet und die dazu erforderliche Zeit mit einer Stoppuhr abgelesen.

Da bei sehr starker Unterkühlung die Ablesung durch spontane Keimbildung sehr erschwert wurde, so schreckten wir die Schmelze erst auf — 60° ab. Bei dieser Temperatur erstarrt die Schmelze in glasigem Zustand. Dann wurde langsam erwärmt. Die Schmelze ging nach und nach in sirupartigen Zustand über. Direkt oberhalb — 22° begann die erste Kristallisation. Die gemessenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Man erhält also, wie man aus Fig. 4 ersieht, die zu erwartende Form der Kurve K.G.-Badtemperatur.

Die spezifische Wärme und die Schmelzwärme wurden in folgender Versuchsanordnung ermittelt:

Eine Thermosflasche, die mit einem Gummistöpsel verschlossen, mit einer elektrischen Heizspirale und mit einem $^1/_{100}$°-Thermometer versehen war, wurde auf eine Schüttelmaschine gespannt. Eine abgemessene Wassermenge wurde eingefüllt und unter gleichmässigem Schütteln beheizt. Die hereingeschickte Energie wurde mit Milli-

| Bad-temperatur | Beobachtete Strecke in mm | K.G. in mm/Min. | Bad-temperatur | Beobachtete Strecke in mm | K.G. in mm/Min. |
|---|---|---|---|---|---|
| 40 | 10 | 0·05 | 8 | 10 | 3·75 |
| 38 | 10 | 0·2 | 6 | 10 | 3·75 |
| 36 | 10 | 0·42 | 4 | 10 | 3·75 |
| 34 | 10 | 0·97 | 2 | 10 | 3·75 |
| 32 | 10 | 1·76 | 0 | 10 | 3·75 |
| 30 | 10 | 2·61 | − 2 | 10 | 3·75 |
| 28 | 10 | 3·12 | − 4 | 10 | 3·75 |
| 26 | 10 | 3·47 | − 6 | 10 | 3·75 |
| 24 | 10 | 3·64 | − 8 | 10 | 3·75 |
| 22 | 10 | 3·75 | −10 | 2 | 2·35 |
| 20 | 10 | 3·75 | −12 | 1 | 0·4 |
| 18 | 10 | 3·75 | −14 | 0·1 | 0·07 |
| 16 | 10 | 3·75 | −16 | 0·1 | 0·03 |
| 14 | 10 | 3·75 | −18 | 0·1 | 0·02 |
| 12 | 10 | 3·75 | −20 | 0·1 | 0·01 |
| 10 | 10 | 3·75 | −22 | — | — |

ampere-, Millivoltmeter und Stoppuhr festgestellt. Vor und nach der Beheizung wurde, während die Schüttelmaschine in Betrieb war, der Gang der Temperatur bestimmt. Nachdem so der Wasserwert des Gefässes bekannt war, wurde dann in einem bekannten Volumen Wasser eine abgewogene Menge Salol im Dewar-Gefäss aufgeschlämmt und wieder unter gleichmässigem Schütteln beheizt. Auch dieses Mal



Fig. 4.

wurde vor und nach der Beheizung der Gang der Temperatur bestimmt. So wurde die spezifische Wärme des Salols zu 0·264 cal/g ermittelt. Auf gleiche Weise wurde die Schmelzwärme ermittelt. Sie beträgt 21·7 cal/g.

Um den Temperaturzeitverlauf an irgendeiner Stelle des Rohres registrieren zu können, wurde folgende Versuchsanordnung benutzt:

In einem einseitig geschlossenen Rohr wurde ein Thermoelement so eingeschmolzen, dass sich die eine Lötstelle in der Mitte des Rohres

befand. Die zweite Lötstelle tauchte befestigt an einem $^1/_{10}$°-Thermometer in das Wasserbad. Zur Messung der Potentialdifferenz des Thermoelements diente ein hochempfindliches Saitengalvanometer. Das Bild des Fadens im Saitengalvanometer wurde in angemessener Vergrösserung auf den Schlitz eines photographischen Registrierapparats projiziert. Als Thermoelement wurde die Kombination Platin-Konstantan benutzt. Bei den ersten Messungen hatte der Platindraht einen Durchmesser von 0·1 mm und der Konstantandraht von 0·06 mm. Das Bad wurde dauernd durchgerührt. Die Spannung des Fadens im Saitengalvanometer wurde so gewählt, dass die Ausschläge in dem für unsere Versuche in Frage kommenden Temperaturbereich proportional der Temperaturdifferenz waren. Das Rohr wurde mit Schmelze gefüllt und in das Bad gebracht. Nachdem die Schmelze die Temperatur des Bades angenommen hatte, wurde sie angeimpft

Fig. 5.

und, wie schon oben beschrieben, die K.G. festgestellt. Danach wurde die Substanz wieder geschmolzen und wieder in das gleiche Temperierbad gebracht. Nach erfolgtem Temperaturausgleich wurde das Salol wieder angeimpft und jetzt der Temperaturzeitverlauf photographisch registriert. Wir erhielten Kurven von der Form in Fig. 5. Diese Kurven schliessen sich nur ganz am Anfang und am Ende der zu erwartenden Kurven an und eignen sich noch nicht zur Extrapolation. Es mussten deshalb noch einige Verbesserungen angebracht werden. Wir hatten bei unseren theoretischen Überlegungen angenommen, dass das Glasrohr stets die Temperatur des Bades hat. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. Das Rohr wird mit erwärmt und das Maximum der Temperatur an der entsprechenden Stelle des Glasrohres liegt zeitlich später als das Maximum der Temperatur des Salols. Man erhält deswegen eine Überwölbung der Kurven, die im festen Teil noch stärker ausgeprägt sein muss als im flüssigen. Um diesen Fehler möglichst auszuschalten, musste die Wandstärke der Röhren dünner ge-

wählt werden, und nachdem mit Stengelglas (Wandstärke 0·5 bis 0·3 mm) eine bedeutend brauchbarere Kurve erhalten wurde, arbeiteten wir dann mit Röhren von $^1/_{20}$ mm Wandstärke und einer lichten Weite von 2 bis 3 mm. Man kann bei dieser geringen Wandstärke annehmen, dass das Glas nahezu stets die Temperatur des Bades hat. Metallische Röhren, z. B. Kupferröhren, erwiesen sich als unbrauchbar, da sie die Keimbildung begünstigten. Eine weitere Verzerrung der Kurve wird durch die Dicke der Lötstelle hervorgerufen. Um diesen Fehler möglichst herabzumindern, wurden Drähte von sehr geringem Durchmesser gewählt, und zwar hatte der Platindraht einen Durch-

Fig. 6.

Temp. →

← Zeit

Fig. 7.

messer von $^2/_{100}$ mm und der Konstantandraht einen Durchmesser von $^6/_{100}$ mm. Noch dünnere Drähte zu nehmen, war nicht möglich, da die Empfindlichkeit des Saitengalvanometers dazu nicht ausreichte. Statt die Drähte aneinanderzulöten, wurden sie aneinandergeschweisst und auch dadurch eine unnötige Vergrösserung der Berührungsstelle vermieden. Diese Thermoelemente herzustellen gelingt sehr selten, denn selbst wenn die Drähte aneinander haften, so ist doch meistens kein Kontakt vorhanden, da sich diese an der Schweissstelle oxydiert haben. Auch ist das Einschmelzen des Thermoelements in das dünnwandige Glasrohr mit derartigen Schwierigkeiten verknüpft, dass man selten ein brauchbares Resultat erzielt. Ausserdem halten die Röhren meistens nur eine einmalige Benutzung aus, da sie beim Wiedererwärmen oft durch das Ausdehnen des festen Salols ge-

sprengt werden. Nach dieser Methode erhielten wir Kurven, die sehr gut zur Grenztemperaturermittlung verwertet werden konnten.

Fig. 6 und 7 zeigen uns zwei Kurven, die bei gleichen Bedingungen, d. h. bei gleicher Badtemperatur, derselben Röhre und demselben Thermoelement registriert wurden. Trotzdem das Maximum bei den beiden Kurven ein verschiedenes ist, so sind doch die Anstiegwinkel dieselben, so dass die aus beiden Kurven ermittelte Grenztemperatur tatsächlich dieselbe ist. Der Unterschied der beiden Registrierkurven beruht darauf, dass die Phasengrenzfläche keine Ebene ist, und daher

log u

t

Fig. 8.

die Höhe des Maximums der Kurven dadurch bestimmt wird, ob zufällig ein Vorsprung der Grenze oder ein Tal auf die Lötstelle auftrifft. Wir erhielten nur drei Kurven, die wir auswerten konnten. Zwei dieser Kurven wurden bei einer Badtemperatur von 17° registriert (Fig. 6 und 7), und eine bei einer Badtemperatur von 22°. Bei beiden Unterkühlungstemperaturen hat die Substanz die maximale K.G. Deshalb erfordert die theoretische Überlegung bei beiden Kurven eine gleiche Temperaturdifferenz zwischen Bad und Grenze. Fig. 8 zeigt uns die Auswertung einer bei 17° Badtemperatur registrierten Kurve. Der durch Extrapolation ermittelte Wert für die Temperaturdifferenz Bad-Grenztemperatur beträgt für beide bei 17° registrierten Kurven 16°. Der aus Gleichung (12a) errechnete Wert beträgt 15·5°. Aus der Kurve, die bei 22° Badtemperatur aufgenommen wurde, er-

hält man als Temperaturdifferenz 16·55°. Unsere Methode hat sich also als brauchbar erwiesen.

Die Versuche zeigten uns, dass im Gegensatz zu der Annahme G. Tammanns die Temperatur des Schmelzpunkts der Substanz an der Grenze zwischen fester und flüssiger Phase beim Auskristallisieren nicht erreicht wird.

---

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. M. Volmer für die Anregung zu dieser Arbeit, und insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Becker für seine freundliche Hilfe an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen.

Berlin-Charlottenburg, den 29. Januar 1929.

---

# Über Gleichgewichte zwischen Oxysäuren und ihren Anhydroformen[1]).

Von

**M. Gehrke und H. H. Willrath.**

(Aus dem Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G. Mitteilung 13.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Experimentell wurde die Geschwindigkeit der Lactidverseifung von Milchsäure und der Anhydridverseifung der Oxybuttersäuren bestimmt. Aus den Ergebnissen lässt sich ein Schluss auf den Gehalt der Ausgangsstoffe an Anhydroformen ziehen.

Von den $\alpha$-Oxysäuren ist bekannt, dass sie unter Wasserabspaltung in lactidähnliche Kondensationsprodukte übergehen. Es ist auch festgestellt, dass in wässerigen Lösungen ein Gleichgewicht zwischen freier Säure und diesem Anhydrid besteht. Die Struktur des letzteren ist jedoch nur beim Lactid, d. h. dem Anhydrid der Milchsäure, näher untersucht worden. Nach DIETZEL und KRUG[2]) kann man es als Lactylmilchsäure, $CH_3CH(OH)CO_2CH(CH_3)CO_2H$, auffassen. Diese Form nehmen auch EDER und KUTTER[3]) an bei ihren Untersuchungen über die Gleichgewichtsverhältnisse im System Milchsäure—Wasser. Nach den Ergebnissen der letzteren Autoren musste damit gerechnet werden, auch in $^1/_{10}$ norm. Lösungen noch Anhydride der $\alpha$-Oxysäuren zu haben. Deshalb musste für die Adsorptionsbestimmungen der Oxysäuren zunächst auf einen etwaigen Anhydrid- (Lactid-) Gehalt geprüft werden, und wenn solches vorhanden, auch darauf, ob dieser Gehalt einem Gleichgewichtszustand entspricht oder labil ist.

Auf lactidähnliche Bestandteile wurde nach der Methode von R. KUNZ[4]) geprüft. Als Indicator wurde wegen seiner Unempfindlichkeit für Kohlensäure Neutralrot verwandt. Zunächst wurde bei Zimmertemperatur bis zum Umschlag mit Natronlauge titriert, dann mit überschüssiger Natronlauge auf dem Dampfbad das Anhydrid verseift und nach Zugabe eines Überschusses von Salzsäure zu Ende titriert. Es wurde dieser Weg gewählt, um sowohl bei der Bestim-

---

[1]) Teilauszug aus der Dissertation WILLRATH. Berlin 1928. [2]) DIETZEL und KRUG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58, 1307. 1925. [3]) EDER und KUTTER, Helv. chim. Acta 9, 355, 557. 1926. [4]) R. KUNZ, Chem. Ztrblt. **1901**, I, 791.

mung der freien Säure, als auch der Gesamtsäure den Umschlagspunkt des Indicators von der gleichen Seite zu erreichen und so einen Fehler zu vermeiden, der durch Titration bis zu verschiedenem Farbton entstehen könnte. Zeigte sich Lactidgehalt, so wurde die Lösung am Rückflusskühler gekocht und durch häufige Probenahme die Hydrolysengeschwindigkeit und die Einstellung des Gleichgewichts beobachtet.

Die frisch angesetzten Lösungen ($^1/_{10}$ norm.) der Glykolsäure zeigten keinen Glykolidgehalt.

| 10 cm³ verbrauchten | in der Kälte | nach Verseifung |
|---|---|---|
| Lösung I . . . . . . . | 10·31 | 10·33 cm³ $^1/_{10}$ Mol *NaOH*. |
| Lösung II . . . . . . | 10·00 | 10·03 cm³ $^1/_{10}$ Mol *NaOH*. |

Dass das Lactid der Milchsäure vom Wasser ziemlich träge zersetzt wird, war von Eder und Kutter festgestellt worden. Die von uns verwendete Lösung war aus 16 g reiner Milchsäure (D.A.B. 6), die schon einige Zeit alt war, in 1500 cm³ Wasser hergestellt. Am Tage der Herstellung zeigte sie einen Gehalt von 36·89% Lactid, nach 3tägigem Stehen 36·97% Lactid. In der Kälte trat also keine Lactidspaltung ein. Es wurde deshalb am Rückflusskühler gekocht, bis das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Wie zu erwarten, liegt das stabile Gleichgewicht völlig auf seiten der freien Milchsäuren. Die Übereinstimmung der Werte für die Verseifungskonstante ist für den vorliegenden Zweck ausreichend.

Tabelle 1. Lactidverseifung der $^1/_{10}$ norm. Milchsäure.

| Datum | Gesamtsiededauer in Stunden | Freie *H* cm³ *NaOH* | Gesättigte Säure cm³ *NaOH* | Prozent Lactid | *k* |
|---|---|---|---|---|---|
| 23. 5. | — | 16·91 | 20·81 | 37·46 | — |
| — | — | 16·93 | 20·72 | 36·54 | — |
| — | — | 16·97 | 20·81 | 36·9 | — |
| 24. 5. | 3·5 | 19·61 | 20·80 | 11·44 | 0·1455 |
| 25. 5. | 9·75 | 20·75 | 20·91 | 1·48 | 0·1434 |
| — | — | 20·77 | 20·92 | 1·38 | 0·1464 |
| 30. 5. | 15·5 | 20·96 | 20·99 | 0·28 | 0·1368 |
| 1. 6. | 23·5 | 21·04 | 20·89 | — | — |
| — | — | 21·07 | 21·05 | — | — |

Im Mittel: $k = 0{\cdot}142 \pm 0{\cdot}0027$

Mittlerer Fehler: $(MF) = 0{\cdot}0027 = 2\%$.

In analoger Weise enthielt die $\alpha$-Oxybuttersäure in wässeriger Lösung zunächst nur etwa 60% freie $H^{\cdot}$. Will man annehmen, dass

das Anhydrid dieser $\alpha$-Oxysäure analog dem Lactid gebaut ist, d. h., dass zwei Moleküle $CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$ so kondensiert sind, dass die eine $CO_2H$-Gruppe noch erhalten bleibt, folglich auch noch ein Mol Natronlauge verbraucht, so würde sich in diesem Falle der überaus hohe Anhydridgehalt von etwa 81% errechnen. Bei der Kondensation unter Benutzung beider $CO_2H$-Gruppen wäre er nur $\frac{(a-b)\cdot 100}{a}$, wobei $a$ den gesamten Verbrauch der verseiften Substanz an $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ bedeutet, $b$ den Verbrauch vor der Verseifung. Die Resultate wurden unter Annahme der ersten Form durchgerechnet, ebenso die Werte der Oxyisobuttersäure.

Bei dieser Substanz ergab sich durch 6·25 Stunden langes Kochen eine Abnahme des Anhydridgehalts von 5·4 auf 4% oder eine Zunahme der freien $H^{\cdot}$ von 97·3 auf 98%.

Es sei hier eingeschaltet, dass der Ausdruck „freie $H^{\cdot}$" deshalb gewählt wurde, weil Eder und Kutter von „freier Säure" sprechen, worunter sie die vor der Verseifung vorhandene Menge freier Milchsäure verstehen. Nun ist aber die Zusammensetzung der Anhydride der beiden $\alpha$- und der $\beta$-Oxybuttersäure nicht geklärt, also auch unbekannt, ob ihre Menge der Formel

$$\frac{(a-b)\,100}{a} \quad \text{oder} \quad \frac{2\,(a-b)\,100}{a}$$

entspricht. Unter „freien $H^{\cdot}$" ist hier diejenige Menge $H$-Ionen verstanden, die der in der Kälte verbrauchten Menge Natronlauge äquivalent ist. Es kann diese Grösse entweder die Summe von reiner Oxysäure und dem beweglichen Anhydridwasserstoff, oder nur die Menge der reinen Oxysäure darstellen. Der Ausdruck will jedoch nichts über den Dissoziationsgrad aussagen.

Während solche Lactidgleichgewichte bei $\alpha$-Oxysäuren etwas durchaus Bekanntes sind, überrascht es, als sich beim Einstellen der $\beta$-Oxybuttersäure zeigte, dass auch bei ihr ein solches Gleichgewicht vorhanden war. Es wurden 10 g $\beta$-Oxybuttersäure (Kahlbaum) gelöst in 1000 cm³ Wasser. Bei der Titration gegen Neutralrot verbrauchten:

| | In der Kälte: | Nach Verseifung: |
|---|---|---|
| 10 cm³ | 6·62 | 9·58 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ |
| 10 cm³ | 6·67 | 9·67 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$. |
| Nach 3 Monate langem Stehen: | | |
| 10 cm³ | 6·90 | 9·76 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ |
| 20 cm³ | 13·87 | 19·53 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$. |

Tabelle 2.
Anhydridverseifung der $^1/_{10}$ norm. $\alpha$-Oxybuttersäure.

| Datum | Gesamtsiededauer | Freie $H^\cdot$ cm³ $NaOH$ | Gesättigte Säure cm³ $NaOH$ | Prozent freie $H^\cdot$ bzw. ges. Säure | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 26. 3. | (24 Stunden bei Zimmertemp.) | 6·42 | 10·87 | 59·60 | |
| 28. 3. | 4 Stunden | 7·57 | 10·80 | 70·28 | 0·03748 |
| 29. 3. | 8·5 (Neutralrot) | 8·48 | 10·44 | 78·72 | |
| | (Phenolpht.) | 8·45 | 10·45 | 78·45 | 0·03727 |
| 30. 3. | 15·75 (Neutralrot) | 9·33 | 10·49 | 86·62 | |
| | (Phenolpht.) | 9·42 | 10·47 | 87·46 | 0·03922 |
| 31. 3. | 23·25 | 9·73 | 10·54 | 90·33 | |
| | | 9·80 | 10·73 | 90·97 | 0·03546 |
| 1. 4. | 29·75 | 9·96 | 10·83 | 92·47 | |
| | | 9·96 | 10·72 | 92·47 | 0·03330 |
| | | 9·98 | 10·72 | 92·64 | |
| 2. 4. | 36·75 | 10·10 | 10·70 | 93·76 | |
| | | 10·16 | 10·80 | 94·30 | 0·03357 |
| 4. 4. | 39·75 | 10·24 | 10·77 | 95·06 | |
| | | 10·21 | 10·74 | 94·77 | 0·03648 |
| 5. 4. | 45·75 | 10·28 | 10·81 | 95·41 | |
| | | 10·28 | 10·75 | 95·41 | 0·03699 |
| 6. 4. | 52 | 10·34 | 10·91 | 95·98 | |
| | | 10·36 | 10·86 | 96·16 | |
| 7. 4. | 58·5 (Neutralrot) | 10·40 | 10·61 | 97·83 | |
| | „ | 10·36 | 10·59 | 97·81 | |
| | (Phenolpht.) | 10·40 | 10·81 | 96·2 | |
| 8. 4. | 65·5 | 10·45 | 10·86 | 96·20 | |
| | | 10·43 | 10·82 | 96·38 | |
| 9. 4. | 71·0 | 10·47 | 10·88 | 96·20 | |
| | | 10·49 | 10·91 | 96·14 | |
| 11. 4. | 74·0 | 10·42 | 10·87 | 95·83 | |
| | | 10·47 | 10·89 | 96·12 | |
| | Mittelwert: | — | 10·77 | | |
| | Endwert: | 10·36 | — | 96·16 | |

Im Mittel: $k = 0{\cdot}0362 \pm 0{\cdot}00071$.
Mittlerer Fehler: $(MF) = 0{\cdot}00071 = 2\,\%$.

Da eine solche Erscheinung in der bekannteren Literatur nicht beschrieben ist, wurde, um sicher zu gehen, dass es sich nicht um Verunreinigungen handele, ein zweites Präparat von Merck ebenso angesetzt. Es ergab sich das gleiche Resultat. Es verbrauchten:

| | | |
|---|---|---|
| 20 cm³ | 11·64 | 19·24 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$ |
| 20 cm³ | 11·63 | 19·14 cm³ $^1/_{10}$ norm. $NaOH$. |

[Die Lösung war zuvor von einer schwachen gelblichen Trübung durch ein Membranfilter (mittel) getrennt worden.] Es zeigten also beide Präparate die gleiche Erscheinung, und zwar enthielten sie demnach:

| | freie $H^{\cdot}$ |
|---|---|
| Präparat Kahlbaum . . | 69·1 % |
| „ Merck . . . . . | 60·7 %. |

Über die Bildung von lactidartigen Anhydriden bei $\beta$-Oxysäuren wurde nur eine Angabe gefunden: ROHRBECK[1]) bemerkte, dass bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure die $\alpha$-Methyl-$\beta$-oxybuttersäure, die vorher sirupös war, immer streng-flüssiger wurde. Nach WISLICENUS' Angaben für Milchsäure-Lactid titriert, ergab sich ein Gehalt von 50·79% „Esteranhydrid" und 47·75% unveränderter Säure.

Es kann sich in dem Falle dieser beiden analogen Erscheinungen natürlich nicht um die bekannte Wasserabspaltung der $\beta$-Oxysäuren unter Bildung ungesättigter Säuren, bzw. etwa um den reziproken Vorgang handeln; denn eine solche Umsetzung lässt sich nicht alkalimetrisch erfassen, da bei ihr kein beweglicher Wasserstoff auftritt oder verschwindet, vielmehr muss es sich um eine Kondensation handeln, an der die Carboxylgruppe aktiv beteiligt ist.

Die durch Titration gefundenen Werte lassen nicht die Erreichung des Gleichgewichts erkennen. Die Verseifung musste jedoch abgebrochen werden, da das Volumen der Lösung infolge der zahlreichen entnommenen Proben bedenklich abgenommen hatte. Der Endwert wurde deshalb graphisch extrapoliert. Die Geschwindigkeit ist

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,(a - x).$$

Sie ist also eine lineare Funktion von $x$. Es wurden deshalb in einem Koordinatensystem die gefundenen Werte des prozentischen Gehalts an freiem $H^{\cdot}$ als Abszissen, die momentanen Verseifungsgeschwindigkeiten als Ordinaten eingetragen. Letztere wurden angenähert für jeden Punkt berechnet durch Division der von den nächstvorhergehenden bis zum nächstfolgenden Punkt verseiften Mengen durch die für diese Verseifung benötigte Stundenzahl. Da der Endzustand erreicht ist, wenn $v = 0$, also $a = x$ ist, so wurde durch die Punkte $v = k\,(a - x)$ die Gerade interpoliert, ihr Schnittpunkt mit der $x$-Achse ergab dann den Wert $a$, d. h. die im Gleichgewicht vor-

[1]) ROHRBECK, Ann. 188, 232. 1877.

handene Menge freier $H^{\cdot}$. Es wurde der so extrapolierte Wert 95·5 für die weitere Rechnung als Endwert benutzt, obgleich experimentell 96·5% erreicht wurden. Die $\frac{v}{x}$-Kurve lässt jedoch erkennen, dass die letzten Geschwindigkeiten aus der Reihe fallen. Worauf dies zurückzuführen ist, wurde nicht untersucht. Vielleicht handelt es sich hier um ein Gleichgewicht, an dem ausser der Oxysäure und Wasser zwei Kondensationsprodukte beteiligt sind, etwa wie es THURMOND[1]) für die Milchsäure fand.

Zwischen den beiden Werten für freie $H^{\cdot}$ 75·04 und 77·12% war das Sieden unterbrochen worden, die Lösung war hier 46 Tage bei



Fig. 1.

Zimmertemperatur von 22° bis 25° aufbewahrt worden. Um die Konstante $k$ zu ermitteln, musste die Siedezeit, die dieser Aufbewahrungsdauer entsprach, errechnet werden aus der Gleichung

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{(a-x)};$$

$k$ wurde deshalb zunächst mit den Werten oberhalb 77·12% bestimmt (unter $k$ in runden Klammern angeführt; vgl. Tabelle 3), und der so gefundene Mittelwert 0·00834 eingesetzt. Es ergab sich so $t$ zu 5·56 Stunden. Unter Einfügung dieser Grösse wurde dann noch einmal die ganze Reihe durchgerechnet und eine genügende Konstanz für $k$ festgestellt, um den monomolekularen Verlauf der Reaktion zu beweisen. Der gefundene Wert $t = 5{\cdot}56$ entspricht auch gut folgender Überlegung: Die Temperaturerhöhung um 10° erhöht eine Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich auf ungefähr das Doppelte. Eine Re-

[1]) THURMOND, Chem. Ztrblt. **1924**, II, 2137.

Tabelle 3.

Anhydridverseifung der $^1/_{10}$ norm. $\beta$-Oxybuttersäure.

| Datum | Gesamt-siededauer in Stunden | Freie $H^{\cdot}$ cm³ $NaOH$ | Gesamts. cm³ $NaOH$ | Prozent freie $H$ bzw. ges. Säure | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 11. 6. | — | 11·64 | 19·24 | 60·50 | |
| | | 11·63 | 19·24 | 60·50 | |
| 13. 6. | 7·5 | 12·62 | 19·30 | 65·28 | 0·008506 |
| | | 12·58 | 19·31 | | |
| 14. 6. | 13·75 | 13·31 | 19·38 | 68·68 | 0·008416 |
| | | 13·30 | 19·38 | | |
| 15. 6. | 20·75 | 13·91 | 19·22 | 72·31 | 0·008616 |
| | | 13·93 | 19·27 | | |
| 16. 6. | 27·25 | 14·45 | 19·29 | 75·04 | 0·008559 |
| | | 14·46 | 19·25 | | |
| (Unterbrechung vom 16. 6. bis 1. 8. entsprechend einer Siedezeit $t = 5·56$.) | | | | | |
| 1. 8. | 0 | 14·87 | 18·97 | | |
| | | 14·83 | 18·75 | 77·12 | 0·008525 |
| | | 14·88 | 19·63 | | |
| 4. 8. | 14·5 | 15·77 | 19·20 | 81·73 | (0·008648) |
| | | 15·72 | 19·33 | | 0·008563 |
| 6. 8. | 29·5 | 16·35 | 19·24 | 85·01 | (0·008260) |
| | | 16·34 | 19·20 | | 0·008397 |
| 10. 8. | 48·5 | 17·08 | 19·42 | 88·12 | (0·008172) |
| | | 16·91 | 19·15 | | 0·008312 |
| 13. 8. | 66·0 | 17·28 | 19·28 | 89·76 | (0·007660) |
| | | 17·26 | 19·20 | | 0·007977 |
| 18. 8. | 90·0 | 17·88 | 19·38 | 92·45 | (0·008670) |
| | | 17·88 | 19·38 | | 0·008630 |
| 22. 8. | 108·5 | 18·40 | 19·80 | 93·33 | (0·008498) |
| | | 18·39 | 19·67 | | 0·008504 |
| 26. 8. | 131·25 | 19·14 | 20·34 | 94·09 | (0·008496) |
| | | 19·08 | 20·28 | | 0·008504 |
| 31. 8. | 157·0 | 19·76 | 20·62 | 94·74 | |
| | | 19·82 | 20·96 | | |
| 5. 9. | 183·75 | 20·18 | 21·12 | 95·61 | |
| | | 20·34 | 21·26 | | |
| 12. 9. | 222·25 | 21·28 | 22·10 | | |
| | | 21·27 | 21·96 | 96·46 | |
| | | 21·23 | 22·05 | | |
| | | Endwert (extrapoliert): | | 95·5 | |

Im Mittel: $k = 0·00846 \pm 0·000051$.

Mittlerer Fehler: $(MF) = 0·000051 = 0·6\,\%$.

aktionsdauer von 5·56 Stunden beim Siedepunkt entspricht demnach etwa einer solchen bei 22° bis 25° von $27·5 \cdot 5·56 = 1007$ Stunden. In Wirklichkeit hat die Lösung ungefähr $46 \cdot 24 = 1104$ Stunden gestanden. Die ermittelte Konstante zeigt, dass das anhydridartige Produkt eine ziemliche Beständigkeit besitzt.

**Zusammenfassung.**

Diese Gleichgewichtsuntersuchungen liefern also zusammengefasst das Ergebnis, dass die Glykolsäure von Anfang an, die Milchsäure erst nach etwa 20stündigem Sieden praktisch frei von Anhydroformen in einer $^1/_{10}$ norm. Lösung ist. Aus den Verseifungskurven der $\alpha$-Oxy- und der $\beta$-Oxybuttersäure geht jedoch hervor, dass sie auch im stabilen Gleichgewicht noch 4 bis 5% nicht titrierbarer Anhydroprodukte enthalten, d. h. 4 bis 5% oder 8 bis 10% Anhydroprodukte, je nachdem, ob diese noch eine freie Carboxylgruppe enthalten oder nicht.

---

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem Leiter des Hauptlaboratoriums, Herrn Direktor Prof. Dr. W. Schoeller, für sein Interesse und die Bereitstellung der für diese Arbeit erforderlichen Mittel zu danken.

---

# Permeabilitätsstudien an Pflanzenzellen im Zusammenhange mit der Quecksilberbeizung der Samen.

Von

**Anneliese Niethammer.**

(Aus dem Institut für Botanik, Warenkunde und technische Mikroskopie der Deutschen Technischen Hochschule in Prag.)

(Eingegangen am 25. 6. 29.)

Es wird hier die wirtschaftlich sehr wichtige Frage behandelt, ob mit dem Saatgetreide, das einer Vorbehandlung mit quecksilberhaltigen Mitteln ausgesetzt war, eine nennnenswerte Menge an *Hg* in die daraus gebildeten Produkte übergeht. Die mitgeteilten Versuche zeigen, dass tatsächlich *Hg* mit dem Samenkorn in den Boden übergeht, dass aber die vom Korn aufgenommene Menge sehr gering ist und vorläufig noch nicht Anlass zu Bedenken gibt. Die aufgestellte Frage ist weiter im Auge zu behalten.

Erst vor kurzem hat Heubner eine Arbeit erscheinen lassen, deren Inhalt volkswirtschaftlich recht bedeutungsvoll erscheint, und die vor allem den Nahrungsmittelfachmann interessieren wird. Der Verfasser dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, wie die verschiedenen quecksilberhaltigen Beizmittel, die in den Handel gebracht werden, auf die Pflanze einwirken und ob sie in der heranwachsenden und entwickelten Pflanze und ihren Produkten lokalisiert werden[1]). Die Pflanzen werden nach der üblichen Vorbehandlung der Samen mit den Quecksilberpräparaten bezüglich ihres Entwicklungsverlaufs genau studiert und dann mikroanalytisch bezüglich eines allfälligen Quecksilbergehalts geprüft. Die wichtigsten Ergebnisse sind: 1. Eine Stimulierung des Pflanzenwachstums tritt nicht ein. 2. In gewissen Fällen und bei bestimmten Quecksilberverbindungen kann unter Zuhilfenahme feinster mikroanalytischer Methodik in der Pflanzenmasse, die sich aus dem gebeizten Korn entwickelt hat, Quecksilber nachgewiesen werden.

Gerade dieses Ergebnis, das unter 2. mitgeteilt wird, ist von der grössten Bedeutung für die praktische Nahrungsmitteluntersuchung, und wir wollen an dieser Stelle etwas näher darauf eingehen.

Etwas früher als Heubner berichtet auch Stock über den nachweisbaren Quecksilbergehalt von Pflanzen und ihren Produkten, deren Samen mit dem quecksilberhaltigen Trockenbeizmittel Abavit be-

[1]) W. Heubner, Z. physikal. Chem. (A) **139**, 198. 1928.

handelt worden waren[1]). HEUBNER prüfte die Vorquellung in Uspulun (Chlormercuriphenol), Germisan U (Cyanmercurikresol), Quecksilbercyanid, Quecksilberchlorid, Cyankresolquecksilber und Anilidoquecksilberchlorid. Nach der einstündigen Vorbehandlung in Germisan, Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid kann in der Pflanzenmasse die aus solchen Körnern herangewachsen ist, Quecksilber nachgewiesen werden. Ferner wurden von HEUBNER auch Weizenkörner analysiert, die aus Körnern gezogen waren, die mit der Quecksilberbeize Segetan Neu gebeizt worden waren. Auch hier kann Quecksilber nachgewiesen werden.

Die hier mitgeteilten Befunde sind insofern bedeutungsvoll, als sie zeigen, dass das Samenkorn bei der Beize Quecksilber aufnimmt und weiter lassen diese Versuche erkennen, dass das Quecksilber in die heranwachsende Pflanze diffundiert und hier dann lokalisiert wird.

Diese Tatsachen sind so wichtig, dass es hier an dieser Stelle auch einem Biologen und Nahrungsmittelfachmann gestattet sei, einiges anzuführen.

Gelangen tatsächlich aus allen Quecksilberbeizen nennenswerte Quecksilbermengen in die neue Pflanze und ihre Produkte, so ist dies in Rücksicht auf die daraus gewonnenen Nahrungsmittel bedenklich. Andererseits sind diese Beizen heute ausgezeichnet eingeführt und wegen ihrer universellen und guten Wirkung schwer ersetzbar.

Unsere Arbeit zerfällt in einen spekulativen und einen experimentellen Teil. Am Schluss folgt dann die Zusammenfassung.

## 1. Spekulativer Teil.

Der Bearbeitung dieses Teils wollen wir einige ganz einfache Rechnungen zugrunde legen.

Als erstes galt es, die Gewichtszunahme von 5 g Weizenkörnern festzustellen, die sie während der einstündigen Quellungsdauer, die praktisch angewendet wird,

Übersicht über die Gewichtszunahme nach 1 stündiger Quellung.

| Flüssigkeit | Gewichtszunahme in Gramm | Zahl der Körner |
|---|---|---|
| Wasser | 0·258 | 105 |
| Uspulun | 0·260 | 108 |
| Germisan | 0·310 | 114 |
| Ostan | 0·260 | 108 |
| Kalimat | 0·298 | 109 |

[1]) A. STOCK, Z. angew. Chem. 41, 1336. 1928.

erleiden. Aus früheren Versuchen war mir bereits bekannt, dass die Wasseraufnahme und im Zusammenhang damit auch die Gesamtgewichtszunahme bei Weizenkörnern gering ist. Geprüft wurde die Quellung in Wasser und in den bekannten Beizlösungen.

Die Quellung erfolgte bei 20° C. Die hier angeführten Beizen führen durchwegs Quecksilber in organischer Bindung. Die Wägungen, die zur Ermittlung der Gewichtsunterschiede erfolgten, wurden auf der analytischen Waage ausgeführt. Für die freundliche Überlassung der Beizen, über deren chemische Zusammensetzung wir später noch berichten werden, danken wir an dieser Stelle den Erzeugerfirmen nochmals bestens.

Zu erwähnen ist, dass wir einen hochgezüchteten Weizenstamm zu den Versuchen verwendeten, dessen Körner, um alle mechanischen Verletzungen zu vermeiden, erst zu den Versuchen aus den Ähren gelöst wurden.

Dieser erste Versuch, der natürlich durch Kontrollen erhärtet wurde, zeigt uns, dass die Wasseraufnahme bzw. die Gesamtgewichtszunahme nicht sehr gross ist.

Um noch zu weiteren Ergebnissen zu gelangen, trockneten wir nach der Quellung die Körner durch 6 Stunden bei 40° zurück und bestimmten nun die Gewichte. Über die erzielten Werte gibt die nachstehende Tabelle Auskunft.

Gesamtgewicht nach 6 stündiger Trocknung bei 40°.

| Flüssigkeit | Gewicht |
|---|---|
| Wasser | 4·9755 |
| Uspulun. | 4·9830 |
| Germisam | 4·9901 |
| Ostan | 4·9865 |
| Kalimat | 4·9781 |

Die Einwage betrug 5 g vor der Quellung.

Hier ist noch zu erwähnen, dass die Beizflüssigkeiten durchwegs 0·25 % ig angewendet wurden.

Da das Weizenmaterial durchaus einheitlich war und alle Experimente unter den gleichen, und vor allem gleichzeitigen Bedingungen ausgeführt wurden, dürfen wir die ermittelten Zahlen ruhig vergleichen.

Die in den Beizen gebadeten Körner sind durchweg etwas schwerer, als die in Wasser gequollenen, was der Aufnahme des Metallsalzes annähernd gleich zu setzen ist. Die Gewichtserhöhungen sind so gering, dass bei der Umlegung auf das einzelne Korn aus dem wieder die neue Pflanze hervorgeht, recht bescheidene Werte herauskommen.

Wir wollen die Rechnung an Uspulun vornehmen, die anderen Fälle wollen wir nicht ausführen, im Bedarfsfalle sind diese Werte leicht zu ermitteln.

Die Gewichtszunahme beträgt gegenüber Wasser bei Uspulun 0·0075 g. Wir hatten 108 Körner, demnach hat 1 Korn 0·00069 g aufgenommen. Aus diesem einem Korn entwickeln sich nun bei der Einlage in den Erdboden, sehr mittelmässige Verhältnisse vorausgesetzt, 60 Körner. Legen wir unsere frühere Zahl zugrunde, so würde in 1 Korn 0·000115 g des Salzes übergehen. Nun ist aber zu dieser Zahl zu bedenken, dass nur 10 bis 15 % Quecksilber im Uspulun enthalten sind. Die Zahl wird sofort um eine Dezimale kleiner, ausserdem wird das Korn heute nur zu 60 % ausgemahlen, so dass der Wert noch kleiner wird. Ferner ist nicht anzu-

nehmen, dass der ganze Betrag des aufgenommenen Salzes nur in die Körner geht, ein Teil wird auch im Stroh verbleiben.

Dieser kurze rein spekulative Überschlag zeigt uns, dass bei der Quellung Salzmengen aus dem Korn aufgenommen werden, und dass wir, vorausgesetzt, dass das Quecksilbersalz ungehindert in der Pflanze permeïert, im reifen Korn, das aus der gebeizten Pflanze heranwächst, tatsächlich minimale Quecksilbermengen werden finden können. Die Werte werden ungefähr in der sechsten bis siebenten Dezimale liegen, wenn wir die Werte pro Korn zugrunde legen und hier wieder die Menge, die für das aus dem Korn gewonnene Mehl in Frage kommt, und ferner berücksichtigen, dass auch ein Betrag im Stroh verbleibt.

Wir gelangen auf diesem Wege zu Zahlen, wie sie ungefähr den Angaben von Heubner und Stock entsprechen.

Der experimentelle Teil wird uns aber zeigen, dass mit Rücksicht auf bestimmte Eigentümlichkeiten des Weizenkorns, dieser spekulative Ansatz noch eine ganz andere Gestaltung erfahren wird.

## 2. Experimenteller Teil.

Nach den ersten Vorstudien, die gezeigt hatten, dass aus den Salzlösungen Substanzmengen aufgenommen werden, erscheint es uns wichtig zu prüfen, wie das Salz von dem Korn aufgenommen wird und in welchen Schichten des Korns es vorwiegend gespeichert wird. Diese Feststellungen sind wesentlich, um sich darüber zu orientieren, wie, wo und ob die Quecksilberverbindung in die wachsende Pflanze eintreten kann. Die Samenschalen des Weizenkorns und auch seiner Verwandten sind durch Besitz von Membranen ausgezeichnet, die physiko-chemisch eigentümlich sind. Wir bezeichnen diese Membranen, die in der Samenschale des Korns lokalisiert sind, als semipermeabel, da sie bestimmten Substanzen den Durchtritt in das Korninnere gestatten und ihn anderen Substanzen verwehren. Viele Salze, auch gewisse Schwermetallverbindungen, müssen an diesen Membranen halt machen, da ihnen der Durchtritt verwehrt wird. Über die Ausbildung und auch den Chemismus dieser Membranen sind wir heute noch nicht orientiert, wir besitzen nur die rein experimentellen Beweise über das Zurückhalten vieler Stoffe.

Es war nun im Zusammenhang mit unserer Fragestellung wichtig zu prüfen, ob die organischen Quecksilberverbindungen, wie sie im wesentlichen unsere Beizen darstellen, durch diese Membranen permeieren und so direkt mit dem Embryo in Berührung kommen oder ob sie zurückgehalten werden.

Unsere Aufgabe gliederte sich dabei in zwei Teile. Erstens prüften wir eine Reihe organischer und zur Kontrolle auch einzelne anorganische Quecksilberverbindungen bezüglich ihres Vermögens, in das

Sameninnere zu permeieren. Im Anschluss an diese Untersuchungen wurden dann die Beizmittel, deren genaue Zusammensetzung nicht restlos bekannt ist, geprüft.

Die Beschaffung reiner organischer Quecksilberverbindungen ist nicht ganz leicht und wir sind deshalb den Oderberger Chemischen Fabriken und den I. G. Farben in Höchst zu grösstem Danke verpflichtet, dass sie uns in liebenswürdiger Weise solche Präparate zur Verfügung gestellt haben.

Die Versuchsmethodik war sehr einfach. Die Körner wurden durchwegs in Lösungen oder Aufschwemmungen der betreffenden Verbindungen gebadet. Die Einwirkungszeit wurde verschieden bemessen, darüber gibt dann das Versuchsprotokoll Auskunft.

Nach den verschiedenen Einwirkungszeiten wurden von den Weizenkörnern Querschnitte hergestellt und versucht, histochemisch das Vordringen der Quecksilbersalze zu bestimmen. Diese Untersuchungen sind sehr mühsam und konnten auch nicht immer zum Ziele führen. Teils sind die benutzten Verbindungen durch eine Eigenfärbung ausgezeichnet und können mit Hilfe dieser Färbung histochemisch lokalisiert werden, teils bedingen sie im Korn dunkle Färbungen, durch die sie auch erkannt werden können. Das beste Mittel der Lokalisierung ist natürlich der mikrochemische Nachweis, da es sich hier aber um eine Lokalisierung, also nicht um eine gewöhnliche Analyse handelt, ist dieser Nachweis sehr schwer. Das Schorlsche Reagens, das vor allem bei Mercuriverbindungen empfohlen wird, ist hier histochemisch nicht gut brauchbar. Am besten bewährte sich noch, aber keineswegs bei allen Verbindungen, der histochemische Nachweis mit Jodkalium. Man muss bei der Benutzung dieses Reagens sehr vorsichtig sein und immer mit unbehandelten Kontrollproben von Weizenkörnern zum Vergleich arbeiten.

Selbstredend wurden die histochemischen Reaktionen an allen Verbindungen erst mit reiner Substanz auf dem Objektträger genau geprüft.

Praktisch kommt natürlich nur der einstündigen Quellung, da nur sie allein benutzt wird, Bedeutung zu.

### 1. Versuch mit Samen.

Quecksilber-para-Toluolsulfoamid. Es handelt sich um eine in Wasser unlösliche Substanz, daher wurden Aufschwemmungen verwendet. Wir wählten 0·1 g auf 100 cm³ Wasser. Mit dem Reagens Jodkalium können rotgelbe Täfelchen erzielt werden. Ferner können bei der Speicherung des Agens dunkle Niederschläge

lokalisiert werden. Ein Eindringen in das Korninnere kann selbst nach 20stündiger Einwirkungszeit nicht beobachtet werden. In der Fruchtschale kann bis zu den semipermeablen Wänden der Samenschale das Agens nachgewiesen werden.

Quecksilbermercuriacetat. Es wird eine 0·1%ige Lösung angewendet. Der Nachweis kann leicht mit Jodkalium erfolgen, mit dem die Verbindung rote Plättchen bildet. Innerhalb 1 Stunde, was der üblichen Beizzeit entspricht, kann kein Eindringen beobachtet werden. Nach etwa 20 Stunden kann ein schwaches Vordringen in das Korninnere verzeichnet werden.

Quecksilbersalycilat. 0·1 g auf 100 cm³ Wasser. Mit Jodkalium bilden sich schwach gelbe Kristalle, ausserdem ist die Dunkelfärbung des Gewebes, die bedingt wird, ein gutes Hilfsmittel. Nach 1 Stunde erfolgt kein Eindringen durch die semipermeablen Wände, dieses beginnt erst nach 10stündiger Einwirkungszeit.

Quecksilbertannat. Dasselbe kann durch die Eigenfärbung und durch die gelben Platten, die es mit Jodkalium bildet, nachgewiesen werden. 0·1 g auf 100 cm³ Wasser dringt nach 1 Stunde nicht ein, nach 16 Stunden beginnt ein schwaches Vordringen.

Benzaldehyddimercuriacetat. Der Nachweis ist hier schwer, da mit Jodkalium keine charakteristische Färbung und Ausgestaltung eintritt. Man kann nur die Dunkelfärbung, die im Gewebe bedingt wird, als Hilfsmittel annehmen. In der Fruchtschale können nach 1 Stunde solche dunkle Flecken lokalisiert werden, im Korninnern dagegen nicht. Nach 20 Stunden kann ein langsames Vordringen beobachtet werden. Es handelt sich hier wieder um die gleichen Mengen, wie früher.

Thiokresolquecksilber. Der Nachweis kann durch die Eigenfärbung erfolgen, ebenso können die gelben Platten, die mit Jodkalium gebildet werden, zur Identifizierung nützlich sein. Auch hier gilt dasselbe, was bei der vorigen Verbindung angeführt wurde.

Nitrophenolquecksilbersulfat bildet mit Jodkalium rote Nadeln. Nach 1 Stunde kann ein schwaches Eindringen 0·1%iger Lösungen beobachtet werden.

α-Chlornaphthylquecksilberchlorid. Der Nachweis mit Jodkalium glückt hier nicht. Es muss die Dunkelfärbung der Gewebe benutzt werden. Nach 1 Stunde können nur in der Fruchtschale Dunkelfärbungen beobachtet werden, das Innere ist frei. Nach 2 Stunden kann ein Vordringen in das Korninnere beobachtet werden.

Äthanolquecksilberchlorid. Hier gilt dasselbe, was bei der vorigen Verbindung angeführt wurde. In beiden Fällen handelte es sich um 0·1%ige Aufschwemmungen.

Im Anschluss an diese organischen Präparate wurden noch einige anorganische Verbindungen geprüft. Der Nachweis in der Zelle ist hier leichter; die von uns geprüften Verbindungen bildeten mit Jodkalium durchwegs rote Plättchen.

Bei seinen bereits früher zitierten Versuchen prüfte auch Heubner zwei anorganische Verbindungen, und zwar das Chlorid und eine Cyanverbindung. Nach einer einstündigen Vorbehandlung mit diesen beiden Agenzien konnten in den Pflanzen, die aus solchen Körnern gezogen wurden, Quecksilbermengen nachgewiesen werden.

Wir wählten durchwegs 0·1 % ige Lösungen und eine einstündige Einwirkungszeit. Unter diesen Bedingungen dringen in das Korninnere vor, das Sublimat, das Mercurinitrat und das Rhodanid. Das Sulfat, das schlecht löslich ist, dringt nicht vor.

Im Anschluss an diese Prüfungen war es nun notwendig, die praktisch gebräuchlichen quecksilberhaltigen Beizmittel zu prüfen.

Uspulun (Chlorphenolquecksilber) kann teils an der Eigenfärbung, teils mit Hilfe von Jodkalium, mit dem es rote Plättchen bildet, nachgewiesen werden. 0·1- und 0·25 % ige Lösungen dringen nach 1 Stunde nur in die Fruchtschale vor, im Innern des Korns kann nichts nachgewiesen werden.

Germisan (Cyanmercurikresol). Der Nachweis erfolgt wie oben. Nach 1 Stunde kann ein schwaches Durchdringen der semipermeablen Wände verzeichnet werden.

Kalimat und Ostan sind nicht ganz leicht bezüglich ihres Permeierungsvermögens zu prüfen. Mit Jodkalium kann keine charakteristische Reaktion erzielt werden, so dass bei Ostan die Eigenfärbung und die dunklen Flecken im Gewebe zur Lokalisierung herangezogen werden müssen. Bei Kalimat haben wir nicht einmal die Eigenfärbung, so dass der Nachweis noch schwerer ist. Unter Zuhilfenahme dieser Methodik konnten wir bei beiden Verbindungen Substanzmengen in der Fruchtschale lokalisieren, in das Korninnere drang nach der praktisch üblichen Zeit von 1 Stunde nichts ein.

Zum Schluss dieses Abschnitts erscheint es notwendig, noch einiges allgemeines zu bemerken. Wir sind uns vor allem selbst bewusst, dass unsere Versuchsmethodik nicht ideal ist; bei dem heutigen Stand unseres Könnens auf diesem Gebiet liess sich aber die Aufgabe nicht besser durchführen. Sollte jemand den Einwand erheben, dass unsere Untersuchungen nicht fein genug sind, um die kleinen Mengen, die hier in Frage kommen, zu fassen, so kann man dem entgegenhalten, dass in der Fruchtschale die verschiedenen Agenzien mit unserer Methode lokalisiert werden konnten, und dass es, von der Samenschale angefangen, die der Sitz der semipermeablen Wände ist, in vielen Fällen nicht mehr möglich war, Substanzmengen zu lokalisieren. Es ist nicht gut anzunehmen, dass unsere Methodik nur in den Fruchtschalenpartien brauchbar ist und in den anderen versagt.

Unsere Ergebnisse zeigen jedenfalls eine wichtige Tatsache, und zwar die, dass die semipermeablen Wände des Weizenkorns vielen Substanzen den Durchtritt in das Korninnere ganz oder teilweise verwehren. Dieser Umstand ist wichtig, weil er zeigt, dass die lebende Substanz des Weizenkorns der Keimling und das Nährgewebe, gewöhnlich gar nicht oder nur in sehr geringem Masse direkt mit dem Quecksilber in Berührung kommen. Diese Substanz wird gewöhnlich erst bei der Keimung durch die Wurzeln aus den Resten der Fruchtschalenpartien aufgenommen werden. Bei diesem Vorgang, der sich erst im Erdboden abspielen kann, werden sicher grosse Verluste an Quecksilber eintreten, so dass unsere eingangs proponierte Rechnung bedeutend kleiner ausfallen wird.

Was natürlich mit dem durch das Korn tatsächlich in den Boden gelangenden Quecksilber dort geschieht, ist schwer zu sagen. Es ist denkbar, dass es teils ausgewaschen wird, teils kann es auch irgendwie von den Bodenkolloiden gebunden werden.

Möglich ist es selbstverständlich, dass die Pflanze, die bei dem direkten Beizvorgang mit ihrer lebenden Substanz noch kein Quecksilber aufgenommen hat, es dann sekundär im Boden mit den Wurzeln aufnimmt. Da diese Frage recht interessant erscheint, so wollen wir noch einiges über die Aufnahme von Quecksilberverbindungen durch die Wurzel berichten.

### 2. Untersuchungen mit Wurzeln.

Wir wählten hier Zea Mays als Versuchsobjekt. Es ist dies ein so naher Verwandter von Weizen und auch durch den Besitz semipermeabler Wände in der Samenschale ausgezeichnet, so dass Vergleiche statthaft sind. Die Versuchsmethodik war sehr einfach. Die Körner wurden in Sägespänen vorgekeimt und dann, nachdem die Wurzeln eine Länge von etwa 4 cm erreicht hatten, in die Versuchslösungen eingeführt.

Die Versuchslösungen waren in gewöhnlichen Opodeldockflaschen von 100 und 200 cm³ Fassungsraum. Die Gefässe fanden in den Vegetationsräumen des Instituts Aufstellung. Zur Herstellung der Lösungen wurde reinstes destilliertes Wasser, das in Jenaer Geräteglas hergestellt wurde, verwendet.

Die Lokalisierung der Quecksilberverbindungen erfolgte wieder in der vorhin zitierten Weise. Hier konnten sehr häufig die dunklen Niederschläge, die in den Wurzeln bedingt werden, zur Lokalisierung benutzt werden.

Zunächst sei eine allgemein für alle von uns untersuchten Quecksilberverbindungen gemachte Beobachtung mitgeteilt. Die geprüften Verbindungen dringen zunächst durchwegs nur durch die unterste Partie der Wurzel in das Innere ein. Von den unteren Partien werden die Substanzen dann langsam hochgezogen. Die äussere Umhüllung der Wurzel, die Exodermis, lässt bei normalem Verlauf nichts in das Innere eindringen. Wir finden demnach die Substanzen durchwegs in dem sogenannten Zentralzylinder der Wurzel, der die Gefässbündel führt, lokalisiert. Anders wird die Sache nur dann, wenn durch eine Verbindung eine weitgehende Schädigung der Exodermis bedingt wird, und dieselbe durchlässig wird. Wichtig ist, dass, wenn eine Verbindung einmal in den unteren Teil der Wurzel eingedrungen ist, sie äusserst leicht und rasch im Gefässbündelteil fortgeleitet wird und mühelos bis in den Stengel hinaufdiffundiert. Interessant ist, dass

derartige, man möchte sagen, auf normalem Wege von der Pflanze aufgenommenen Substanzmengen das Wachstum nicht ungünstig beeinflussen und die HEUBNERsche Auffassung, dass die Pflanze mit Quecksilber in ihrem Leib gut gedeihen kann, zu Recht besteht.

Wir prüften wieder dieselben Verbindungen, wie bei den Samen. Desgleichen gelangten 0·1%ige Lösungen und Aufschwemmungen zur Anwendung, wie bei den früheren Versuchen.

Allgemein zu erwähnen ist, dass diese Lösungen und Aufschwemmungen bedeutend weniger schädlich sind, als man bis jetzt geglaubt hat. Dies hängt vielleicht damit zusammen, dass die stärkeren Lösungen, die an und für sich schädlicher sind, sehr langsam permeieren und bei kürzerer Versuchsdauer die Schädigung noch nicht deutlich ist. Verdünnte Lösungen permeieren rascher, sind dafür aber wieder bedeutend weniger schädlich. Dabei ist hervorzuheben, dass die Lösungen, die einmal von den Gefässbündeln aufgenommen sind, sehr rasch weitergeleitet werden.

Als sehr harmlos für die Wurzeln und gleichzeitig als sehr schwer permeabel erwiesen sich nachstehende Verbindungen: *p*-Thiokresolquecksilber, Quecksilbertannat, *p*-Toluolsulfoamid, Benzaldehyddimercuriacetat, Chlornaphthylquecksilberchlorid, Äthanolquecksilberchlorid. Diese Verbindungen sind durchwegs schwer wasserlöslich und es gelangten Aufschwemmungen zur Anwendung. Der Nachweis des Quecksilbers gelingt hier gewöhnlich erst nach 1 oder 2 Tagen, bei manchen sogar erst nach 3 Tagen. Die Wurzeln bleiben während dieser Zeit noch hell gefärbt und sind ungeschädigt.

Bedeutend schädlicher und auch bedeutend leichter permeieren folgende Verbindungen: Mercuriacetat, Quecksilbersalycilat, Nitrophenolquecksilbersulfat, Quecksilbercyanid, Sublimat, Mercurisulfat- und -nitrat, Quecksilberrhodanid.

Hier kann gewöhnlich nach 1 Tag in dem Gefässbündelteil Quecksilber nachgewiesen werden, das rasch nach aufwärts wandert. Hier kann man äusserlich schon bald die Bräunung der Wurzeln beobachten.

Uns interessieren aber vor allem die praktisch gebrauchten Beizmittel.

Uspulun. Wendet man 0·1%ige Lösungen an, und zwar wurde hier das gewöhnliche Uspulun und auch Uspulun Universal geprüft, so erfolgt während der ersten Versuchstage kein nennenswertes Eindringen in den Zentralzylinder. Die Exodermis hält überhaupt alles zurück; es ist interessant, wie die Blau- bzw. Grünfärbung bis zur Exodermis äusserlich zu sehen ist, aber dort halt macht. Nach etwa 4 bis 5 Tagen wird die Unversehrtheit der Exodermis gestört und die Verbindung gelangt in das Innere. Ganz anders verhalten sich sehr verdünnte Lösungen, und gerade solchen kommt im Boden bei der Entwicklung des Korns Bedeutung zu. 0·005-, 0·002- und 0·0005%ige Lösungen von beiden Uspuluntypen permeieren sehr rasch, nach wenigen Stunden sind sie in der Wurzel drinnen und nach 20 Stunden haben sie sich bis zu dem Stengelchen hinaufgesogen. Die Substanz kann hier an

der Eigenfärbung, die im Zentralzylinder sehr schön wahrnehmbar ist, leicht lokalisiert werden.

Germisan. 0·1 %ige Lösungen dringen etwas leichter ein, als die von Uspulun, die Schädigung setzt etwas früher ein. Die niedrigen Stufen verhalten sich wie bei Uspulun.

Ostan und Kalimat verhalten sich sehr ähnlich wie Uspulun.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse zeigen uns, dass die meisten Quecksilbersalze, und vor allem die bekannten Beizen, wohl befähigt sind (verdünnte Lösungen vorausgesetzt), in das Innere der Wurzel, und zwar den Zentralzylinder, einzutreten. Sobald sie in den Zentralzylinder eingedrungen sind, diffundieren sie sehr rasch weiter und werden rasch bis in den Stengel gesogen. Wichtig ist, dass diese kleinen Substanzmengen, die aufgenommen werden, für die Pflanze harmlos sind und sie am Wachstum nicht hindern.

### 3. Schlusswort.

Somit kommen wir zu dem Schlussergebnis, dass die Pflanze wohl befähigt ist, aus dem Boden Quecksilbermengen aufzunehmen, falls dieselben im Boden nicht in eine andere Bindung überführt werden, als in der Beize. Gerade dieser letzt zitierte Umstand kann eintreten und dann natürlich die Permeabilitätsverhältnisse sehr ändern, da wir ja gesehen haben, dass nicht alle Quecksilberverbindungen die gleiche Fähigkeit haben, in die Zelle zu permeieren. Direkt bei der Beizung nimmt der lebende Teil der Pflanze, der Embryo, gar kein oder äusserst wenig Quecksilber auf. Somit ergibt sich die wichtige Tatsache, dass die Pflanze das Quecksilber nur sekundär aufnehmen kann. Eine grosse Bedeutung für diese Aufnahme hat das Schicksal das das Quecksilber im Boden erleidet. Dies ist ein Punkt, über den wir vorläufig noch sehr wenig wissen. Er verdient aber unbedingt Berücksichtigung, denn nur dann, wenn wir genau wissen, wie und in welcher Menge im Ackerboden das Quecksilber in die Pflanze wandert, können wir etwas Abschliessendes über den Quecksilbergehalt der pflanzlichen Produkte sagen. Erst wenn man diese Verhältnisse kennt, wird man verbindlich sagen können, ob es überhaupt möglich sein wird, etwas allgemein Gültiges über die Quecksilberaufnahme aus dem Boden zu sagen. Es ist leicht möglich, dass dabei die Zusammensetzung des Bodens und vor allem die jeweiligen Witterungsverhältnisse von Bedeutung sind.

Es ist dabei auch möglich, dass *Hg*-Mengen im Boden gespeichert werden, die dann später unter anderen Bedingungen von Pflanzen auf-

genommen werden. Wir müssen auch die Gesetze der Fruchtfolge berücksichtigen und dabei bedenken, dass man nicht alle landwirtschaftlichen Produkte vor dem Auslegen in das Feld mit quecksilberhaltigen Mitteln behandelt.

Alle die hier angedeuteten Fragen zeigen uns, dass wir hier noch keine allgemein gültigen Zahlen erwarten dürfen, worauf HEUBNER ja ausdrücklich aufmerksam macht. Andererseits müssen wir die Frage im Auge behalten, dass durch die andauernde Beizung viel Quecksilber dem Boden allmählich zugeführt wird, über dessen weiteres Schicksal wir nichts wissen.

Zum Schluss möchte ich nochmals auf die eingangs gemachte Rechnung verweisen, die zeigt, dass die tatsächlich vom Korn aufgenommenen Mengen an Quecksilber sehr gering sind und tatsächlich nur der längeren Speicherung von Quecksilber im Boden Bedeutung zukommen könnte.

---

## Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1930 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen, und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van 't Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1929 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"
A. F. Holleman, Vorsitzender.
J. P. Wibaut, Schriftführer.